



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

LETÍCIA NOGUEIRA XAVIER

**REAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO VISANDO MIMETIZAR ROCHAS
CARBONÁTICAS DO PRÉ-SAL BRASILEIRO**

FORTALEZA

2018

LETÍCIA NOGUEIRA XAVIER

REAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO VISANDO MIMETIZAR ROCHAS
CARBONÁTICAS DO PRÉ-SAL BRASILEIRO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Orientador Pedagógico: Prof^a. Dra. Maria das Graças Gomes

Orientador Profissional: Dr. Odair Pastor Ferreira

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- X21r Xavier, Leticia Nogueira.
Reações no estado sólido visando mimetizar rochas carbonáticas do Pré-Sal brasileiro / Leticia Nogueira Xavier. – 2018.
74 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Profa. Dra. Maria das Graças Gomes.
Coorientação: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira.
1. Petróleo. 2. Reservatórios. 3. Rochas carbonáticas artificiais. 4. Sinterização. 5. Resistência mecânica. I. Título.

CDD 540

LETÍCIA NOGUEIRA XAVIER

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dra. Maria das Graças Gomes (Orientador pedagógico)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Odair Pastor Ferreira (Orientador profissional)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Francisco Nepomuceno Filho (Examinador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, familiares e amigos
por todo apoio, compreensão e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre ter me mantido no caminho da perseverança, pois, em muitas ocasiões, entender Seus planos não foi um trabalho fácil, mas Ele me manteve crendo que sempre estive no comando e que tem novos planos para a minha vida, o que fez toda a caminhada valer a pena.

A UFC, pela oportunidade de crescimento profissional e pessoal, bem como pelo ambiente, recursos e pessoas que me inspiraram a concluir essa etapa.

Ao meu orientador profissional, Odair Pastor Ferreira, pela oportunidade, orientação, aprendizado e confiança durante o desenvolvimento desta pesquisa.

À minha orientadora pedagógica, Maria das Graças Gomes, um agradecimento de todo meu coração, pela sua dedicação e pelas importantes contribuições para a conclusão desta monografia.

Ao Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LaMFA), que tive o prazer de fazer parte e que muito me auxiliou na execução da parte experimental. Agradeço imensamente a esse grupo pelas palavras que acalmaram meus anseios e dúvidas. Em especial à Janaina, pela contribuição imensurável e pela disposição em me ajudar.

Ao Laboratório de Raios X (LRX) da UFC, pelas medidas de difração de raios X.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da Universidade Federal do Piauí (UFPI), pelas medidas de difração de raios X.

Ao professor Amauri Jardim de Paula, pelos resultados das medidas de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) de rochas naturais do Pré-Sal brasileiro.

À Petrobras, pelo suporte financeiro e a oportunidade de participar do Projeto “Fluxo de Fluido em Meios Porosos”, convênio estabelecido entre a Petrobras, Agência Nacional de Petróleo (ANP) e UFC.

À minha mãe, Carmem Maria, pelo exemplo mais lindo de coragem, fé e amor que alguém pode ter em sua vida. Por todas as orações, sacrifícios e palavras de apoio que me permitiram alcançar meus objetivos. Ao meu pai, William, por todo exemplo de vida e amor incondicional oferecidos ao longo de toda a minha vida.

Aos meus amigos, Maria Luiza, Vitória, Robson, Tiago, Mateus, João Vyctor, Thaynara e Luiza Vitória, que ingressaram comigo nessa jornada e que me ajudaram a seguir em frente e me ajudaram a não desistir dos meus sonhos, mesmo quando esses pareciam tão distantes.

À minha família e amigos, em especial à irmã que a vida me proporcionou, Isabela Maria, que mesmo distante sempre se fez presente. Obrigada por ser a melhor pessoa que já conheci.

“Quando sua mente é ampliada por uma ideia nova, ela nunca retornará o seu tamanho original.”

- Oliver Wendell Homes

RESUMO

Os reservatórios de petróleo em formações carbonáticas adquiriram grande importância no cenário brasileiro principalmente após a descoberta do Pré-Sal, no que se refere à caracterização de suas propriedades. A depender da profundidade de interesse, a amostragem durante a perfuração de um poço petrolífero é uma operação demorada e custosa, o que incentiva a busca por fontes alternativas e contínuas de amostras para estudos relativos a rochas carbonáticas. Sob essa perspectiva, a preparação em laboratórios de testemunhos porosos que mimetizem as rochas do Pré-Sal é realizada como uma opção que permite o acesso mais fácil a amostras, além de auxiliar os processos de análises e, conseqüentemente, contribuir na compreensão desses depósitos de hidrocarbonetos. Este Trabalho teve por finalidade preparar corpos de prova objetivando mimetizar rochas carbonáticas e avaliar a influência da composição inicial das matérias-primas, pressão de compactação e temperatura de sinterização na resistência mecânica e estrutura dos corpos de prova. Estas peças artificiais foram analisadas por inspeção visual, difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. Os resultados indicaram que a composição das matérias-primas interfere nas propriedades das rochas artificiais, porém suas porcentagens na constituição do agregado e a adição de celulose à composição nominal com tratamento térmico a 500 °C não apresentaram efeitos na resistência mecânica das rochas. A variação da pressão de compactação não demonstrou influência nas características finais dos corpos de prova. Contudo, a temperatura de sinterização apresentou mudanças significativas nas características físicas das rochas devido às reações no estado sólido. O uso de banho de parafina nos corpos de prova após o tratamento térmico demonstrou-se ser uma etapa a ser examinada na produção das rochas artificiais, pois atua como barreira física para as reações de carbonatação e hidrólise entre os produtos das reações de sinterização com a atmosfera do meio, evitando a formação de fissuras e rupturas nas estruturas das rochas artificiais.

Palavras-chave: Petróleo, reservatórios, rochas carbonáticas artificiais, porosidade, sinterização, resistência mecânica.

ABSTRACT

The oil reservoirs in carbonate formations acquired great importance in the Brazilian scenario, especially after the discovery of Pre-Salt, in relation to the characterization of its properties. Depending on the depth of interest, sampling during the drilling of an oil well is a time-consuming and expensive operation, which encourages the search for alternative and continuous samples sources for studies related to carbonate rocks. In this perspective, the preparation in laboratories of porous rock cores that mimic the Pre-Salt rocks is performed as an option that allows easier access to samples, besides assisting the analysis processes and, consequently, contributing to the understanding of these hydrocarbon deposits. The purpose of this Work was to prepare samples and evaluate the influence of initial composition of raw materials, compaction pressure and sintering temperature in the mechanical resistance and structure of the artificial rocks. These artificial specimens were analyzed by visual inspection, X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The results indicated that the composition of the raw materials interferes in the properties of artificial rocks, but their percentages in the constitution of the aggregate and the addition of cellulose to the nominal composition with heat treatment at 500 °C did not present effects on the mechanical resistance of the rocks. The variation of the compaction pressure did not show any influence of the final characteristics of the specimens. However, the sintering temperature showed significant changes in the physical characteristics of the rocks due to the solid state reactions that the different temperatures provide. The paraffin bath was demonstrated as a stage to be examined in the future in the production of artificial rocks, because it acts as a physical barrier protecting the products of the sintering of the carbonation and hydrolysis reactions with the atmosphere, avoiding the formation of cracks and ruptures in the structures of artificial rocks.

Keywords: Petroleum, reservoirs, carbonate artificial rocks, porosity, sintering, mechanical resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema logístico geral da indústria de petróleo.	4
Figura 2 – Número de laboratórios implantados para a pesquisa relacionada à produção de petróleo (1980-2012).	5
Figura 3 - Relações espaciais entre rochas geradoras, reservatórios e capeadoras.	7
Figura 4 - Modelo esquemático de uma matriz rochosa formada por grãos de diferentes tamanhos.	8
Figura 5 - Célula de compactação utilizada na preparação da rocha carbonáticas artificiais. (a) Fotografia; (b) Desenho com dimensões na escala de cm.	17
Figura 6 - Prensa hidráulica utilizada para a compressão mecânica da mistura.	19
Figura 7- Forno mufla utilizado para os tratamentos térmicos das matérias-primas e corpos de prova das rochas artificiais.	24
Figura 8 - Difratomogramas das matérias-primas. (a) $\text{Ca}(\text{OH})_2_{325}$; (b) CaCO_3_{40} ; (c) SiO_2_{40}	31
Figura 9 - Espectros Raman das matérias-primas. (a) $\text{Ca}(\text{OH})_2_{325}$; (b) CaCO_3_{40} ; (c) SiO_2_{40}	33
Figura 10 - Rocha RS_05_300.	36
Figura 11 – Rocha RA_05_300. (a) Visão superior; (b) Visão diagonal.	36
Figura 12 - Espectros Raman das rochas para avaliação quanto à composição.	37
Figura 13 - Difratomogramas das rochas para avaliação quanto à composição nominal.	38
Figura 14 - Rochas obtidas pelo Ensaio 2 com modificações na metodologia de preparação. (a) RAc_05_500 (visão superior); (b) RAc_05_500 (visão diagonal); (c) RA_05_700P (visão superior); (d) RA_05_700P (visão diagonal).	39
Figura 15 - Rochas obtidas pelo Ensaio 2 e pressão de 23 MPa. (a) RA_05_00 (visão superior); (b) RA_05_00 (visão diagonal), (c) RA_05_700 (visão superior); (d) RA_05_700 (visão diagonal).	41
Figura 16 - Rochas obtidas pelo Ensaio 2 e pressão de 46 MPa. (a) RA_10_00 (visão superior); (b) RA_10_00 (visão diagonal), (c) RA_10_700 (visão superior); (d) RA_10_700 (visão diagonal).	42
Figura 17 - Espectros Raman das obtidos sob influência de diferentes pressões de compactação (23 e 46 MPa).	43
Figura 18 - Difratomogramas das rochas obtidas para a avaliação da influência da pressão de compactação.	44

Figura 19 - Rochas preparadas com pressão de 23 MPa. (a) RA_05_00 (visão superior); (b) RA_05_00 (visão diagonal); (c) RA_05_300 (visão superior); (d) RA_05_300 (visão diagonal); (e) RA_05_500 (visão superior); (f) RA_05_500 (visão diagonal); (g) RA_05_700 (visão superior); (h) RA_05_700 (visão diagonal); (i) RA_05_900; (j) RA_05_1150.....	46
Figura 20 - Espectros Raman das rochas preparadas com pressão de 23 MPa para a avaliação da influência da temperatura de sinterização.....	48
Figura 21 - Espectros Raman das rochas preparadas com pressão de 23 MPa, para a avaliação da influência da temperatura de sinterização.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Informações das matérias-primas fornecidas pelo fabricante.	16
Tabela 2 - Porcentagem e quantidade das matérias-primas utilizadas no Ensaio 1	20
Tabela 3 - Porcentagem e quantidade das matérias-primas utilizadas no Ensaio 2.	20
Tabela 4 - Parâmetros de aquecimento em cada temperatura de análise.....	22
Tabela 5 - Rochas artificiais preparadas e seus respectivos parâmetros de produção e nomenclatura.	23
Tabela 6 - Parâmetros usados no estudo das propriedades térmicas das matérias-primas.	25
Tabela 7 - Resultado da análise do teor de água nas matérias-primas.	28

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Análise de decomposição térmica nas temperaturas a serem utilizadas na etapa de sinterização.	29
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%	Porcentagem
ANP	Agência Nacional de Petróleo
DRX	Difração de Raios-X
g	Gramma
h	Hora
min	Minuto
MPa	Megapascal
nm	Nanômetro
P	Tempo de permanência no patamar
s	Segundo
t	Tonelada
T	Temperatura
u.a.	Unidade arbitrária
UFC	Universidade Federal do Ceará
V	Rampa de aquecimento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1	Reservatórios de petróleo.....	3
2.2	Geologia do petróleo.....	5
2.3	Propriedades físicas das rochas.....	8
2.3.1	<i>Porosidade.....</i>	<i>8</i>
2.3.2	<i>Saturação.....</i>	<i>9</i>
2.3.3	<i>Permeabilidade.....</i>	<i>9</i>
2.3.4	<i>Saturação.....</i>	<i>10</i>
2.4	Rochas Carbonáticas e Areníticas.....	10
2.5	Rochas carbonáticas artificiais.....	12
2.5.1	<i>Reação em estado sólido.....</i>	<i>13</i>
2.5.1.1	<i>Compactação.....</i>	<i>12</i>
2.5.1.2	<i>Sinterização.....</i>	<i>13</i>
3	OBJETIVOS	15
3.1	Objetivos específicos.....	15
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
4.1	Matérias-primas.....	16
4.2	Preparação de rochas carbonáticas artificiais.....	16
4.2.1	<i>Descrição da célula de compactação.....</i>	<i>16</i>
4.2.2	<i>Metodologia de preparação das rochas artificiais.....</i>	<i>17</i>
4.2.3	<i>Avaliação dos parâmetros de composição inicial, pressão de compactação e temperatura de sinterização.....</i>	<i>19</i>
4.2.3.1	<i>Composição inicial.....</i>	<i>19</i>
4.2.3.1.1	<i>Ensaio 1.....</i>	<i>19</i>
4.2.3.1.2	<i>Ensaio 2.....</i>	<i>20</i>
4.2.3.1.3	<i>Adição de celulose à composição.....</i>	<i>21</i>
4.2.3.2	<i>Avaliação da pressão de compactação.....</i>	<i>21</i>
4.2.3.3	<i>Avaliação da temperatura de sinterização.....</i>	<i>21</i>
4.2.3.4	<i>Banho de parafina.....</i>	<i>22</i>
4.3	Caracterização das matérias-primas e dos corpos de prova.....	23

4.3.1	<i>Teor de umidade</i>	23
4.3.2	<i>Avaliação das propriedades térmicas das matérias-primas</i>	24
4.3.3	<i>Inspeção visual</i>	25
4.3.4	<i>Métodos instrumentais de caracterização</i>	25
4.3.4.1	<i>Difração de Raios X</i>	25
4.2.3.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
5.1	Caracterização das matérias-primas	27
5.1.1	<i>Umidade</i>	27
5.1.2	<i>Decomposição térmica</i>	28
5.1.3	<i>Difração de Raios X</i>	30
5.1.4	<i>Espectroscopia Raman</i>	33
5.2	Caracterização das rochas carbonáticas artificiais	35
5.2.1	<i>Avaliação das rochas artificiais quanto à composição nominal</i>	35
5.2.2	<i>Avaliação da adição de celulose e de banho de parafina à rocha artificial</i>	39
5.2.3	<i>Avaliação das rochas artificiais quanto à pressão de compactação</i>	40
5.2.4	<i>Avaliação das rochas artificiais quanto à temperatura de sinterização</i>	45
6	CONCLUSÕES	51
7	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	53
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma fonte não renovável de energia encontrada na natureza em formações geológicas subterrâneas (SHAH, 2007). Tais formações são denominadas de reservatórios petrolíferos e são compostas por rochas sedimentares, que se dividem em rochas areníticas e rochas carbonáticas (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2011).

As formações carbonáticas detêm aproximadamente 60% das reservas mundiais de petróleo (CASTRO *et al.*, 2000). No entanto, os carbonatos consistem em um meio poroso complexo e heterogêneo, implicando na necessidade de ampla compreensão das propriedades petrofísicas desse tipo reservatório. No Brasil, somente após a descoberta do reservatório do Pré-Sal, os estudos quanto às rochas carbonáticas ganharam maior destaque (OLIVEIRA, 2016).

Sob perspectiva econômica e estratégica, o petróleo assume grande influência no desenvolvimento da economia de uma nação (QUINTELLA, 2015), pois a indústria petrolífera mobiliza grandes quantidades de recursos financeiros, investindo tanto nas operações de extração e refino quanto em estudos para a caracterização dos reservatórios (OLIVEIRA, 2016). O conhecimento quanto à estrutura geológica de um reservatório e suas características físicas permite identificar e quantificar potenciais zonas de exploração, estimar comportamento das rochas e o regime de fluxo do fluido em seus espaços porosos (GOMES, 2009).

As diferentes metodologias de caracterização das propriedades físicas dos reservatórios de hidrocarbonetos estão em constante aprimoramento, pois necessitam do desenvolvimento de novas ferramentas e do aperfeiçoamento de técnicas de exploração, visando à obtenção de respostas mais precisas e confiáveis na avaliação dos campos petrolíferos (MELANI, 2015).

Contudo, a obtenção de testemunhos naturais de um reservatório para análises laboratoriais envolve operação demorada e dispendiosa, de modo que a preparação de rochas artificiais tem sido amplamente incentivada por representar uma alternativa que permite acesso menos custoso e ilimitado a amostras com características predefinidas (FEDRIZZI, 2015; OLIVEIRA, 2016).

Nesse contexto, o presente Trabalho está inserido em um convênio de pesquisas entre UFC, ANP e Petrobrás que tem como propósito criar um Centro de Excelência em Petróleo, cuja missão é reunir diversas áreas do conhecimento para a elaboração de pesquisas científicas que visem o aperfeiçoamento da extração e do processamento de petróleo. O

objetivo do Trabalho, como parte do convênio, foi preparar rochas carbonáticas artificiais via reação no estado sólido e verificar a influência das variáveis de composição, pressão e temperatura no preparo dos corpos de prova e seus respectivos efeitos sobre a estruturação final da rocha.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Reservatórios de petróleo

O cenário da produção energética mundial está se modificando e, por isso, transformações estão sendo realizadas com o objetivo de enfrentar os novos desafios, entre eles o de aumentar a produtividade concomitantemente com a redução de riscos durante o processo de extração do petróleo, além da preocupação com a redução dos impactos ambientais gerados por esse procedimento (MELO, 2012).

O trajeto do petróleo, desde os estudos para sua descoberta e exploração até o processamento em refinarias, mobiliza gigantescas somas de recursos financeiros e humanos. Além disso, as pesquisas que levam à localização de uma nova jazida e sua avaliação de produtividade requerem a reunião de diversas áreas do conhecimento, visando não apenas a exploração em sua essência, mas também o aperfeiçoamento dessa etapa do processo. Assim, deter as reservas de hidrocarbonetos não é mais suficiente nessa nova era, é preciso dominar as tecnologias de extração de óleo e gás, visto que ambos constituem um fator crítico de desenvolvimento econômico (THOMAS, 2004).

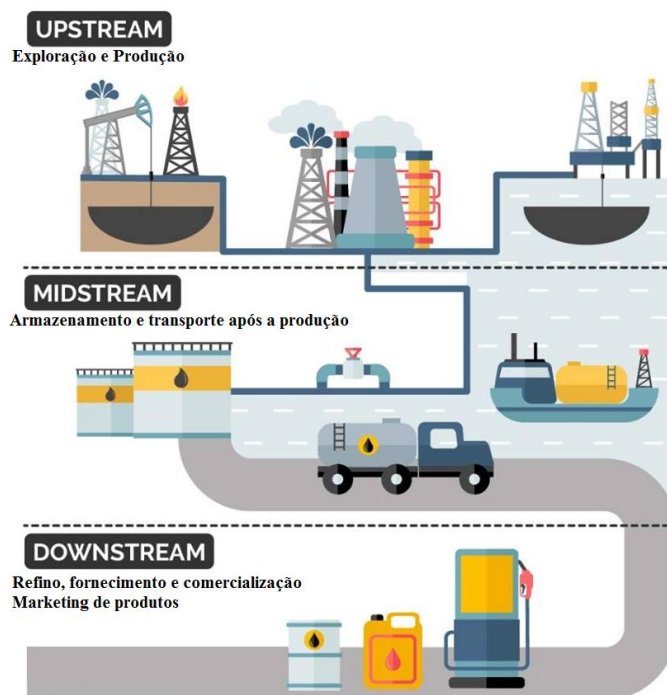
A ampliação da demanda internacional por petróleo está associada ao crescimento econômico das nações, visto que o setor energético assume papel indispensável na produção de insumos básicos importantes para a matriz produtiva mundial. Desse modo, o petróleo exerce grande influência econômica sobre variadas operações de produção, já que é utilizado não somente como combustível, mas também como bem intermediário em indústrias químicas, como fabricantes de plásticos, cosméticos, medicamentos e fertilizantes (ROOS, 2013). Dessa forma, o ramo petrolífero apresenta suma importância estratégica na economia de uma nação (MORAES, 2013).

Sob perspectiva logística, Borsani (2001) afirma que a indústria do petróleo pode ser dividida em três principais segmentos que formam uma cadeia industrial interligada, exemplificada na Figura 1. Cada um apresenta funções, características e estruturas particulares:

- *Upstream*: compreende operações que englobam estudo e análise geofísica que permitem a identificação de reservas petrolíferas, exploração e produção (E&P), armazenamento e transporte para refinarias;
- *Midstream*: abrange o processamento físico do óleo bruto, que é transformado em produtos com utilização específica, como diesel, gasolina e querosene, ou seja, representa a área de refino;

- *Downstream*: abrange as atividades de armazenamento, transporte dos produtos desde as refinarias até seu destino final, incluindo distribuição e comercialização.

Figura 1- Esquema logístico geral da indústria de petróleo.



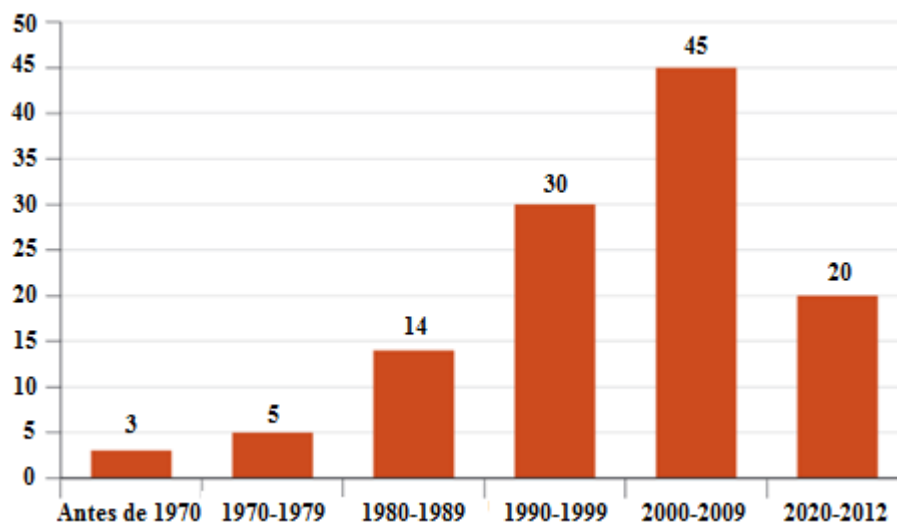
Fonte: Adaptado de Dialog Group (2018).

O Brasil inseriu-se no cenário de pesquisa petrolífera em meados do século XIX, o que se intensificou ao longo dos anos devido à evolução do conhecimento geológico, à disponibilidade de recursos financeiros e ao aumento da necessidade do petróleo e seus derivados (BIZZI *et al.*, 2003). A justificativa para se investir em constantes inovações nessa área pode ser explicada pelo seu grande impacto no setor econômico mundial, uma vez que para países que estão em desenvolvimento torna-se extremamente significativo manter uma produção de petróleo que seja capaz de sustentar sua demanda interna, de modo a evitar importações sob elevados custos. A partir dessa perspectiva, é importante não apenas explorar e encontrar novas reservas de óleo, como também explorar aquelas que não foram totalmente investigadas devido à inexistência de tecnologias que tornem seu desenvolvimento economicamente viável (PAULINO, 2007).

A abertura do setor petrolífero *upstream* brasileiro propiciou uma situação inusitada na história da indústria e da pesquisa nacional (FERNANDES; ARAÚJO, 2003). O surgimento de novos laboratórios vem demonstrando constante crescimento desde 1980 (Figura 2), devido ao aumento das demandas tecnológicas direcionadas à produção de

petróleo cada vez mais complexa em águas ultraprofundas e à otimização da extração de hidrocarbonetos de seus respectivos reservatórios (MORAIS; TURCHI, 2016).

Figura 2 – Número de laboratórios implantados para a pesquisa relacionada à produção de petróleo (1980-2012).



Fonte: MCTI, CNPq e Ipea (2014).

Observa-se na Figura 2 que o período de 2010-2012 foi o que demonstrou maiores números de novas unidades laboratoriais implantadas, com média de sete laboratórios por ano. Esse resultado está relacionado com as intensas demandas de conhecimentos em relação ao reservatório do Pré-Sal, que vem apresentando dificuldades no seu processo exploratório, devido à falta de tecnologia e de metodologias que tornem sua produção elevada (MORAIS; TURCHI, 2016).

Portanto, pode-se constatar que é fundamental para a indústria desse setor compreender o comportamento das rochas reservatório. Tal fato demonstra a relevância de se obter amostras destas rochas para a realização de análises mais aprofundadas e, assim, permitir a avaliação de possíveis rotas para preparar laboratorialmente rochas com as mesmas características que às naturais, visando reduzir custos provenientes da aquisição de amostras naturais (FEDRIZZI, 2015).

2.2 Geologia do petróleo

O petróleo é uma fonte de energia não renovável originada a partir de matéria orgânica depositada juntamente com outros sedimentos sob condições termodinâmicas de tempo e temperatura adequadas. A matéria orgânica marinha tem origem a partir de

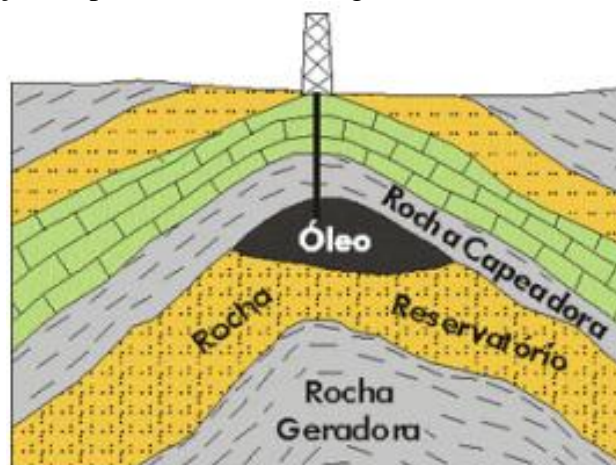
microorganismos, como o fitoplâncton, e algas que não sofrem processos de oxidação. A necessidade da ausência de oxigênio para a formação de petróleo indica especificidade de um ambiente de deposição que apresente baixa permeabilidade e baixa taxa de circulação de água em seu interior (THOMAS, 2004).

De acordo com Thomas (2004), para que haja acumulação de petróleo, após a sua formação em uma rocha geradora (ou rocha fonte), é preciso que ocorra a expulsão do petróleo para fora dessa rocha. Este mecanismo é denominado de migração primária. A compactação contínua das rochas e a expansão de volume dos fluidos provocam o aumento de pressão no interior das rochas, favorecendo o aparecimento de microfaturas, ou seja, caminhos que permitem a movimentação dos hidrocarbonetos pela estrutura do gerador. A locomoção do petróleo é dada pela diferença de gradiente de pressão e seu percurso através do reservatório, até ter seu caminho interrompido pela existência de alguma armadilha geológica, dá-se o nome de migração secundária.

Após sua geração e migração, o petróleo é armazenado em rochas que apresentem espaços vazios interconectados que permitam o acúmulo e o fluxo de fluidos, ou seja, rochas com porosidade e permeabilidade apropriadas para a acumulação de petróleo, denominadas rochas reservatório (MELANI, 2015). As reservas de hidrocarbonetos encontram-se majoritariamente em arenitos e rochas carbonáticas, porém ocorrem em menor escala em outras rochas como, por exemplo, em rochas ígneas fraturadas (MANTOVANI, 2013).

Para que o armazenamento de petróleo ocorra de modo eficiente, é necessário que haja uma barreira que tenha a finalidade de impedir que os hidrocarbonetos sigam a procura de zonas de menor pressão, como a superfície terrestre, o que provocaria perdas relacionadas à oxidação e à degradação bacteriana. Essa barreira é feita pela rocha selante ou capeadora, geralmente composta por folhelhos ou evaporitos (sal), que apresentam baixa permeabilidade, dificultando a passagem de fluidos em seu interior, e elevada plasticidade, responsável pela capacidade manter sua estrutura quando submetida a forças deformativas (THOMAS, 2004). Dessa forma, as rochas selantes localizam-se acima das rochas reservatório (Figura 3), recobrimo-as para evitar vazamentos de hidrocarbonetos para camadas superiores (MANTOVANI, 2013).

Figura 3 - Relações espaciais entre rochas geradoras, reservatórios e capeadoras.



Fonte: Teixeira *et al.*, 2000.

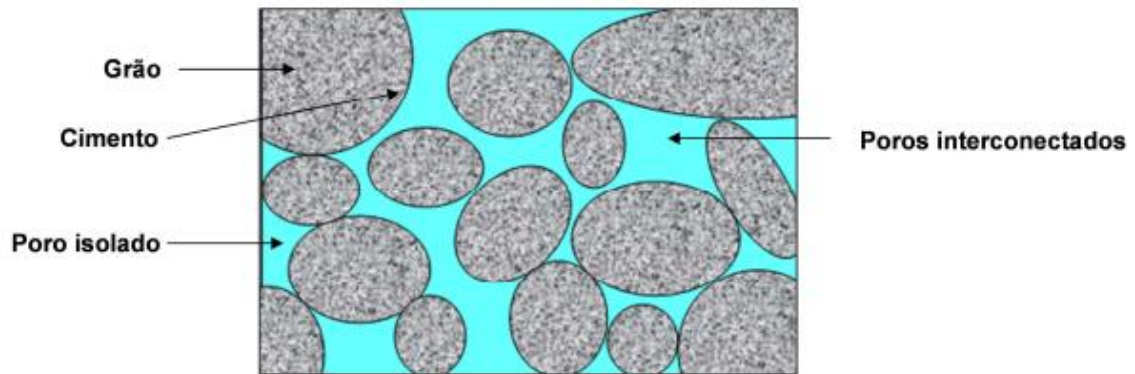
As reservas petrolíferas localizam-se em estruturas com características de formação complexas, heterogêneas e anisotrópicas, isto é, apresentam valores distintos quanto às suas propriedades, tais como geometria, granulometria e parâmetros petrofísicos (porosidade e permeabilidade). Tais características são resultantes dos longos processos deposicionais e diagenéticos, pois são eles que definem os aspectos dos reservatórios, desde a dimensão dos poros até a extensão dos reservatórios (HALDORSEN; LAKE, 1984).

Um reservatório de hidrocarbonetos pode ser descrito como rochas porosas e permeáveis, divididas em duas partes principais (Figura 4): a matriz rochosa, representando a fase sólida, composta pelos grãos e o cimento, e os poros, constituídos por fases fluidas, como, por exemplo, hidrocarbonetos, água e gases, como CO₂ (MELO, 2012).

As rochas reservatório mundiais são principalmente compostas por arenitos e carbonatos, porém também existem reservatórios de folhelhos (GOMES, 2009). O interesse econômico nas rochas carbonáticas pode ser explicado pelo fato de que mais de 50% dos reservatórios mundiais de petróleo estão localizados nesse tipo de rocha, incluindo o Pré-Sal brasileiro (SPADINI, 2008).

Contudo, os sedimentos carbonáticos diferem-se dos areníticos em uma série de particularidades, entre elas os seus respectivos métodos de formação e sedimentação e suas propriedades físicas (LUCIA, 2007).

Figura 4 - Modelo esquemático de uma matriz rochosa formada por grãos de diferentes tamanhos.



Fonte: Melo, 2012.

2.3 Propriedades físicas das rochas

Ao sintetizar uma rocha é fundamental que esta tenha propriedades físicas que se assemelhem às de uma rocha natural. Dessa forma, caracterizar as propriedades físicas das amostras sintetizadas se faz importante para tornar possível a comparação entre ambas e avaliar os experimentos laboratoriais realizados (FEDRIZZI, 2015).

2.3.1 Porosidade

Uma estrutura porosa consiste em uma fase sólida contínua que, em sua estrutura, contém espaços vazios (COSTA, 2016). Em uma reserva de petróleo, grãos de areia e partículas carbonatadas não se encaixam perfeitamente, visto que suas superfícies apresentam elevado grau de irregularidade, o que gera lacunas livres entre si, denominados de poros (TIAB; DONALDSON, 2004).

Desse modo, porosidade é a propriedade que permite medir o armazenamento de fluidos nos poros, sendo uma das propriedades mais importantes. A porosidade absoluta pode ser definida como a razão entre volume de vazios presentes na rocha, que pode ser ocupado por diferentes tipos de fluidos, e o volume total dessa rocha (SOARES, 2012).

Diferentemente da porosidade absoluta, que considera espaços vazios como sendo poros, fissuras ou canais que estejam ou não interconectados, a porosidade efetiva faz relação entre o volume de vazios conectados entre si e o volume total da rocha (ZAMPIERI, 2012). A partir dessa perspectiva, a porosidade efetiva se demonstra mais útil no processo de caracterização de reservatórios de petróleo, pois está relacionada ao volume máximo de fluidos que pode ser extraído desse reservatório, enquanto que a porosidade absoluta não se

demonstra útil para essa finalidade, uma vez que nem todos os poros estão interconectados (MOHAGHEGH *et al.*, 1996).

Adicionalmente, a porosidade pode ser classificada quanto à sua origem, como primária e secundária. A porosidade primária, também chamada de porosidade deposicional, remete ao espaço original, ou seja, à porosidade intergranular que é preservada pela matriz da rocha nos sedimentos durante o processo deposicional e de compactação inicial. Porosidade secundária pode estar associada às microfissuras que se formam após a deposição como resultado de forças tectônicas ou processo diagenéticos (AZEVEDO, 2005; COSENTINO, 2003).

A distinção entre a origem da porosidade é de suma importância uma vez que a porosidade primária ocorre mais frequentemente em arenitos, além de ser utilizada para estimar outras propriedades, como resistência e permeabilidade, enquanto que a porosidade secundária é mais comum em rochas carbonáticas (OLIVEIRA, 2016).

Variáveis como tamanho, arranjo, formato e homogeneização dos grãos, influenciam diretamente na porosidade inicial da rocha (PAULINO, 2007). Os valores de porosidade secundária concentram-se em torno de 15 a 30% nas rochas reservatório (SANTOS, 2009).

2.3.2 Saturação

O conhecimento do número de poros presentes em rochas reservatórios não permite estimar a quantidade de hidrocarbonetos (óleo ou gás) e água do reservatório (THOMAS, 2004). Assim, para um sistema multifásico, saturação corresponde à fração do volume de poros ocupada por cada fase (MELO, 2012).

O valor econômico associado a um reservatório de óleo é determinado com base nas quantidades dos diferentes fluidos presentes no mesmo, isto é, reservatórios que apresentem maior saturação de hidrocarbonetos adquirem maior importância econômica (DAKE, 2007).

2.3.3 Permeabilidade

Não há garantias de que mesmo em uma rocha com elevada porosidade, contendo quantidade razoável de hidrocarbonetos em seus interstícios, todo o óleo consiga ser extraído, uma vez que, para isso, é necessário que a rocha reservatório permita o fluxo de fluidos por meio dela. Dessa forma, quanto mais tortuosos, estreitos e com estrangulamentos forem os

caminhos percorridos pelos fluidos, maior será o grau de dificuldade para o escoamento do fluido por esse meio (THOMAS, 2004).

Portanto, permeabilidade é a propriedade definida como a facilidade que o meio poroso permite o transporte de fluidos em seu interior, ou seja, é a medida da capacidade de um material em relação à transmissão de fluidos através dele (AZEVEDO, 2005; SOARES, 2012).

A permeabilidade é uma propriedade estritamente relacionada à porosidade, e por sua vez, ao tamanho de poros e fraturas (OLIVEIRA, 2016). O entendimento de ambas as características das rochas reservatório é fundamental para o estudo acerca das reservas petrolíferas, visto que são elas que determinam o volume e a distribuição dos fluidos existente, além da quantidade que é possível ser extraída (MELO, 2012).

2.3.4 Resistência mecânica

A propriedade que um sólido apresenta de não sofrer fraturas quando é submetido à ação de forças externas, sendo ela dinâmica ou estática, denomina-se resistência mecânica. O início do processo de ruptura de uma rocha segundo mecanismos de cisalhamento, compressão ou tração é dado por um valor absoluto de tração, chamado de tensão de ruptura (ZACARIAS, 2013).

2.4 Rochas Carbonáticas e Areníticas

As rochas, em sua definição, são compostas por agregados de um ou mais minerais que se originam espontaneamente, podendo apresentar a propriedade de armazenamento, seja de fases líquidas ou gasosas, em seus interstícios quando apresentam porosidade ou fratura (FEDRIZZI, 2015).

Na classificação quanto à gênese, as rochas sedimentares são aquelas formadas a partir de matéria proveniente da decomposição e da desintegração de qualquer rocha, no qual são transportadas, acumuladas em regiões de baixa altitude (bacias ou depressões) e consolidadas por ação do peso de camadas superiores ou pela capacidade cimentante das águas subterrâneas (CHIOSSI, 1983). As rochas sedimentares são importantes para a obtenção e, conseqüente, exploração de petróleo e gás, já que os respectivos reservatórios são compostos por esse tipo de rocha (MOORE, 2001).

É possível dividir as rochas sedimentares em duas classes principais: as areníticas, também chamadas de siliciclásticas, e as carbonáticas. As rochas siliciclásticas são constituídas por grãos de silicatos que são carregados por extensos intervalos de espaço, além de

apresentarem estabilidade química e tendem a formarem poros intergranulares em suas estruturas (SCHÖN, 2011). Já as rochas carbonáticas são constituídas por minerais carbonáticos, principalmente calcita (CaCO_3), aragonita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), que apresentam distintas estruturas cristalinas. Além disso, são originados no próprio local de sedimentação, ou seja, no interior da bacia deposicional, geralmente em ambientes marinhos. Posteriormente à sua origem, essas rochas passam por uma série de processos diagenéticos, ou seja, processos físicos e químicos que são capazes de modificar propriedades mecânicas do reservatório ao longo do tempo (LUCIA, 2007; OLSON *et al.*, 2007).

A elevada reatividade dos compostos carbonáceos proporciona ampla variedade de reservatórios petrolíferos, pois cada matriz rochosa apresenta um conjunto de características deposicionais específicas, que incluem a variação de tamanho, disposição espacial e conectividade entre os poros, e grau de fraturamento. Tais aspectos dificultam a correlação entre diferentes propriedades físicas, como entre composição mineralógica e porosidade (BUST *et al.*, 2011; FEDRIZZI, 2015).

De modo geral, a medida da qualidade de reservatórios carbonáticos é dada pela particularidade do meio poroso, enquanto que para reservatórios areníticos, a qualidade é regida por sua textura e mineralogia (BUST *et al.*, 2011).

O interesse por reservatórios de hidrocarbonetos foi crescendo ao longo dos anos, o que permitiu o desenvolvimento de conhecimentos acerca da exploração em reservatórios mais rasos e a percepção da necessidade da exploração de reservatórios mais profundos. Nesse contexto, é possível afirmar que as rochas carbonáticas conseguem manter suas propriedades em ambos os meios, enquanto que as rochas siliclásticas perdem suas propriedades de porosidade e permeabilidade características de rochas reservatório em elevadas profundidades (KORSNES *et al.*, 2006).

Fraturas são traços característicos de reservas constituídas por calcários (DEHLER *et al.*, 2008), que impactam diretamente no nível de heterogeneidade interna do reservatório e, assim, na avaliação das propriedades físicas do sistema, uma vez que tornam o meio poroso muito complexo. As rupturas que estão conectadas entre si podem permitir a circulação de fluidos em seu interior, aumentando o desempenho do reservatório e, conseqüentemente, sua viabilidade econômica (BUST *et al.*, 2011).

O conjunto composto pela identificação e localização das fraturas, reconhecimento da influência dos processos diagenéticos e as mudanças no conjunto de características específicas das rochas carbonáticas, identifica-se como um dos maiores

obstáculos para a indústria petrolífera, pois esses fatores aumentam o grau de incerteza das análises petrofísicas (SANCEVERO, 2007).

Portanto, a avaliação das propriedades de um reservatório petrolífero é considerada uma etapa essencial na análise de campos, visto que fornece subsídios necessários para uma série de tomadas de decisão, incluindo na escolha da estratégia de exploração que forneça maior retorno econômico em paralelo com a redução de riscos e impactos ambientais (MELANI, 2015).

2.5 Rochas carbonáticas artificiais

Rochas artificiais são produzidas em laboratórios para suprir a falta de testemunhos naturais, devido a sua custosa e difícil obtenção, além de apresentarem propriedades variáveis quando analisadas sob diferentes direções por causa de suas características intrínsecas (LOUIS; ROBION; DAVID, 2004).

Arenitos sintéticos podem ser obtidos por várias técnicas disponíveis, mas são poucos trabalhos que abordam a síntese de rochas carbonáticas (FEDRIZZI, 2015).

Niraula (2004) utilizou uma mistura de sedimentos de calcário, com diâmetro máximo de 2 mm, cimento Portland, como material cimentante, e água em seu trabalho com rochas artificiais carbonáticas. Todos os componentes tiveram suas proporções variadas em busca de alcançar resistência à compressão, que variou desde 0,9 a 3,8 MPa. Para produzir seus testemunhos porosos, pesou-se inicialmente a massa requerida de calcário (agregado), já peneirado e seco. As proporções de hidróxido de cálcio foram baseadas no peso seco do agregado, enquanto que as porcentagens de água basearam-se na soma dos pesos de agregado e de cimento. Dessa forma, pode-se verificar que quando o teor de água é de pelo menos 20% em peso com relação à mistura de materiais das amostras artificiais, suas resistências adquiriam reprodutibilidade.

Baseada nessa metodologia de síntese, Fedrizzi (2015) optou pela síntese de corpos de prova que apresentassem propriedades acústicas e petrofísicas semelhantes às das rochas carbonáticas naturais. Em seus experimentos, optou pela adição de areia como mais um componente da mistura e obteve resultados de permeabilidade da estrutura artificial semelhantes a valores das rochas do Pré-Sal.

Husseiny & Vanorio (2013) prepararam seus testemunhos porosos a partir da mistura de grãos finos e grossos de calcitas em variadas proporções sob prensagem a frio à temperatura ambiente por sete dias à pressão de 8 MPa.

Em Melo (2012), o diferencial reside na utilização de hidróxido de cálcio como matéria-prima, graças à sua reação de cimentação quando entra em contato com gás carbônico, ou seja, fornecendo estruturação à peça artificial.

2.5.1 Reação em estado sólido

A metodologia descrita por Fedrizzi (2015) para a estruturação de amostras artificiais, a partir de matérias-primas naturais, baseou-se em duas etapas: a compactação e a sinterização. Tais etapas visam a densificação das amostras, associadas à obtenção de resistência mecânica, por intermédio de reações entre os insumos sólidos.

2.5.1.1 Compactação

A etapa de compactação da mistura de pós de diferentes naturezas é imprescindível para que se obtenha a densidade pretendida. Esse procedimento consiste na prensagem uniaxial da mistura, promovendo o desenvolvimento de uma estrutura física com resistência mecânica suficiente para permitir sua manipulação (SUBHASH; NEMAT-NASSER, 1993).

Usualmente, a pressão quando aplicada em uma única direção gera grande atrito entre a matriz, composta pelas matérias-primas particuladas, e a parede do sistema de prensagem, provocando distribuição irregular de pressão na amostra. Esse impacto pode fornecer corpos de prova com valores de densidades discrepantes em diferentes regiões da peça compactada (GOMES, 1995).

Baixas pressões de prensagem podem não atingir a densidade final desejada. Por outro lado, pressões exorbitantes podem gerar imperfeições, como fraturas, e evidenciar defeitos de empacotamento, geradas pela não homogeneização adequada da mistura previamente à compactação (GOMES, 1995).

2.5.1.2 Sinterização

A sinterização é um processo no qual um sistema de partículas já conformado ganha resistência mecânica e conquista suas propriedades definitivas (SILVA; JÚNIOR, 1998), por meio de um processo de densificação termodinamicamente irreversível e de não-equilíbrio movido pela redução da energia livre de superfície do sistema, isto é, o sistema tende a alcançar um nível com menor energia livre (GOMES, 1995; SILVA; JÚNIOR, 1998). Este estado é amparado por diminuição das áreas superficiais e das interfaces entre partículas (MINEIRO *et al.*, 2003).

A etapa de tratamento térmico das peças compactadas é decisiva na determinação das características que se deseja fornecer aos testemunhos poros, já que a energia térmica transferida promove variados processos, sejam eles químicos ou físicos, como, por exemplo, decomposições térmicas, sinterização e entre outras (CARGNIN *et al.*, 2011).

Há dois tipos principais de sinterização: a sinterização em fase sólida e a sinterização em fase líquida. Ambas possuem a mesma finalidade de densificação de corpos de prova, porém seus mecanismos são completamente distintos (SILVA; JÚNIOR, 1998). A sinterização via estado sólido pode ser considerada como um tratamento térmico, pois as peças são submetidas a temperaturas que estejam abaixo da temperatura de fusão de qualquer partícula que esteja presente no sistema, visando à aderência das partículas umas às outras (CARGNIN *et al.*, 2011). Enquanto que na sinterização via estado líquido, há a presença de fase líquida, seja pela fusão de algum componente do sistema ou pela reação entre componentes do meio (SILVA; JÚNIOR, 1998).

De modo geral, as reações no estado sólido envolvem processos de transporte de substâncias, sejam elas dos componentes de maior reatividade até as superfícies de contato para reagir ou de produtos de reações entre componentes para outro local que não ocorreu a reação. Em essência, esse tipo de reação depende da taxa de deslocamento de reagentes e produtos de reações, que levam à densificação do sistema (CARGNIN *et al.*, 2011).

As variáveis quanto ao processo de sinterização dividem-se em duas categorias: relacionadas às matérias-primas e às condições de sinterização. Os fatores relacionados aos parâmetros da sinterização envolvem, principalmente, variáveis termodinâmicas, como temperatura, tempo, a atmosfera, taxas de aquecimento e resfriamento. Enquanto que as que se referem às matérias-primas incluem tamanho de partículas e composição química da mistura particulada. Por isso, faz-se importante a correlação das propriedades da peça sinterizada às dos materiais particulados utilizados como matérias-primas. Em particular, para misturas que contenham mais do que dois tipos de partículas, a homogeneidade da mistura influencia a sinterização (FERREIRA, 2012; SILVA; JÚNIOR, 1998).

Nesse sentido, se torna relevante determinar as propriedades e características associadas às matérias-primas e estabelecer os parâmetros de preparação para o desenvolvimento de corpos de prova, que permitam a obtenção das rochas artificiais em laboratório para estudos mais profundos quanto à caracterização de reservatórios petrolíferos.

3 OBJETIVOS

Preparar rochas carbonáticas artificiais em escala laboratorial via reações no estado sólido.

3.1 Objetivos específicos

- Pesquisar matérias-primas adequadas para a preparação das rochas artificiais;
- Caracterizar as matérias-primas quanto ao teor de umidade, propriedades estruturais, composicionais e térmicas;
- Preparar rochas carbonáticas artificiais por meio da compactação de pós e tratamento térmico, avaliando os parâmetros: composição inicial, pressão de compactação e temperatura de sinterização;
- Avaliar os corpos de provas produzidos, por inspeção visual e por análises estruturais e composicionais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será abordada a descrição das matérias-primas escolhidas para a preparação das rochas e de suas respectivas caracterizações. Também será descrito a metodologia de preparação das rochas carbonáticas artificiais e suas caracterizações composicional e estrutural.

4.1 Matérias-primas

A pesquisa quanto às matérias-primas a serem utilizadas na produção das rochas artificiais foi acompanhada por um levantamento bibliográfico, envolvendo artigos, dissertações e teses, sobre reservatórios carbonáticos petrolíferos e suas caracterizações composicionais. A partir dos dados obtidos, foi possível definir as matérias-primas a serem utilizadas na metodologia do presente Trabalho e buscar fabricantes que atendessem a essa demanda.

As matérias-primas escolhidas foram fornecidas por uma empresa especializada na produção e venda de aditivos minerais para diversos setores industriais. As matérias-primas foram recebidas juntamente com suas respectivas especificações, contendo informações sobre suas propriedades físico-químicas. A Tabela 1 lista as granulometrias e purezas, de acordo com o fabricante, e as denominações atribuídas para cada matéria-prima.

Tabela 1 - Informações das matérias-primas fornecidas pelo fabricante.

Matéria-prima	Granulometria (mesh)	Diâmetro médio das partículas (mm)	Pureza (%)	Nome da amostra
Carbonato de Cálcio	40	0,420	-	CaCO ₃ _40
Hidróxido de Cálcio	325	0,044	97	Ca(OH) ₂ _325
Quartzo	40 e 50	0,297-0,420	98,7	SiO ₂ _40

Fonte: Autora.

4.2 Preparação de rochas carbonáticas artificiais

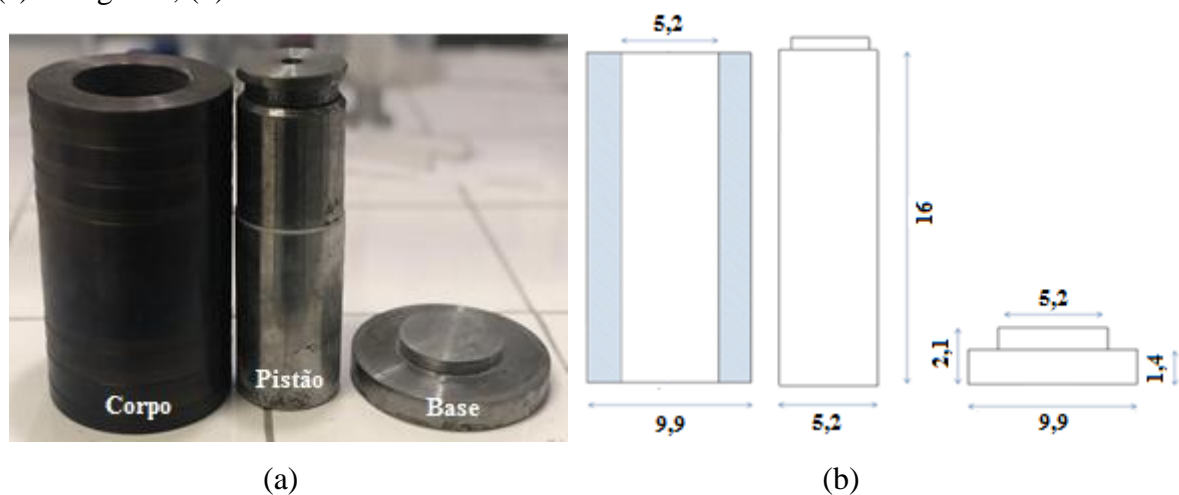
Inicialmente, houve a necessidade da elaboração de um molde para a compactação da mistura dos pós das matérias-primas. Dessa forma, realizou-se a produção de uma célula de aço que permitisse acomodar as matérias-primas durante o processo de preparação.

Todas as rochas artificiais foram preparadas utilizando-se as mesmas matérias-primas (CaCO_3_{40} , SiO_2_{40} , Ca(OH)_2_{325} e água) e seguindo as mesmas etapas de processamento de produção, fundamentadas na adaptação da metodologia empregada por Fedrizzi (2015), que consistiu resumidamente nas etapas de pesagem, prensagem, secagem e tratamento térmico.

4.2.1 Descrição da célula de compactação

A célula de compactação foi projetada visando obter uma rocha artificial de corpo cilíndrico. O equipamento foi construído em aço e é composto por três peças que se acoplam: a base, o corpo e o pistão para compressão (Figura 5a).

Figura 5 - Célula de compactação utilizada na preparação da rocha carbonáticas artificiais. (a) Fotografia; (b) Desenho com dimensões na escala de cm.



Fonte: Autora.

O corpo da célula consiste em um cilindro vazado com altura de 16 cm e diâmetro externo de 9,9 cm. É importante salientar que a célula foi dimensionada para compactar amostras com diâmetro de 5,2 cm e altura de até 10 cm. A Figura 5b apresenta o desenho da célula contendo suas medidas internas e externas.

4.2.2 Metodologia de preparação das rochas artificiais

Para a preparação de todas as rochas artificiais optou-se por trabalhar com corpos de prova de menores volumes e densidade igual a $1,5 \text{ g/cm}^3$, visto que, mediante aos resultados obtidos Melo (2012), após várias tentativas experimentais de obtenção das rochas carbonáticas artificiais, esse valor apresentou maior resistência mecânica, enquanto que

rochas artificiais com outras densidades apresentaram fraturas em sua estrutura logo após sua preparação.

Os volumes das peças dependiam da altura desejada ao final da sua compactação, uma vez que a área da base da célula de compactação é constante. Dessa forma, através da relação entre volume e densidade é possível obter a massa total de agregado a ser pesada.

A metodologia de elaboração das rochas artificiais seguiu a mesma sequência geral de etapas de preparação para ambos os ensaios, conforme descrito abaixo. Contudo variaram-se as porcentagens de cada matéria-prima, alterando, assim, a composição final das amostras artificiais, a pressão de compactação e as temperaturas de tratamento térmico:

1. A partir da altura de interesse para a peça a ser preparada, a massa do agregado, constituído por CaCO_3_{40} e SiO_2_{40} , foi calculada e pesada em suas respectivas proporções. Enquanto que a massa de Ca(OH)_2_{325} foi baseada na proporção de 20% do peso agregado seco. Em suma, essas matérias-primas foram pesadas separadamente em balança semianalítica, com auxílio de béqueres de polipropileno e espátulas metálicas;
2. As matérias-primas foram adicionadas em camadas sequenciais, através de um funil, ao interior de uma garrafa plástica, onde foram misturadas por agitação manual durante 20 min;
3. A proporção de água adicionada à mistura de particulados correspondeu a 10% da soma das massas de agregado e Ca(OH)_2_{325} . Sua adição foi feita em etapas, sendo realizadas agitações após cada acréscimo, para evitar a formação de grumos que prejudicassem a homogeneização da mistura final;
4. A massa úmida de matérias-primas foi adicionada manualmente à célula de compactação. Esta foi submetida à compressão uniaxial mecânica em uma prensa hidráulica (Figura 6), no qual foram aplicadas pressões de 23 e 46 MPa, sobre as peças durante 24 h;
5. Posteriormente, as amostras foram retiradas do molde com auxílio da prensa e, em seguidas, secas em estufa a 105 °C por 24h;
6. Por fim, as rochas artificiais foram sinterizadas em forno mufla sob determinadas temperaturas.

O agregado, constituído pelo CaCO_3 e SiO_2 , corresponde a massa total obtida pelo cálculo da relação entre densidade e volume da peça artificial final. A partir disso, a massa de Ca(OH)_2 baseou-se em 20% da massa de agregado, enquanto que a porcentagem de água

correspondeu a 10% da soma das massas de agregado e de Ca(OH)_2 . Desse modo, a soma das porcentagens apresentadas nas Tabelas 3 e 4 resultaram em mais de 100%.

Figura 6 - Prensa hidráulica utilizada para a compressão mecânica da mistura.



Fonte: Autora.

4.2.3 Avaliação dos parâmetros de composição inicial, pressão de compactação e temperatura de sinterização

Foram realizadas alterações dos parâmetros de composição inicial, pressão de compactação e temperatura de sinterização visando avaliar o efeito dessas variáveis nas propriedades composicionais e na resistência mecânica das rochas artificiais.

4.2.3.1 Composição inicial

Diferentes proporções respectivas a cada matéria-prima deram origem a dois ensaios experimentais: a rocha preparada com base na composição utilizada por Fedrizzi (2015), deu origem ao Ensaio 1, enquanto que rochas preparadas com base na composição determinada a partir da análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X e imagens de raios X, realizadas pelo Professor Dr. Amauri Jardim de Paula, de testemunhos naturais advindos do reservatório do Pré-Sal, deram origem ao Ensaio 2. A adição de celulose às matérias-primas baseou-se na composição do Ensaio 2.

4.2.3.1.1 Ensaio 1

A massa total de agregado (CaCO_3_{40} e SiO_2_{40}) foi calculada visando a preparação de uma rocha artificial com altura de 10 cm, no qual 95% desse valor correspondeu à massa de CaCO_3_{40} e 5% de SiO_2_{40} (Tabela 2).

Houve somente a produção de uma rocha artificial com essa composição, pois se optou por analisar mais detalhadamente os efeitos de temperatura e pressão durante o processo de produção para a composição do Ensaio 2.

Tabela 2 - Porcentagem e quantidade das matérias-primas utilizadas no Ensaio 1

Matéria-prima	Porcentagem (%)	Massa (g)
CaCO_3_{40}	95	302,630
SiO_2_{40}	5	15,927
Ca(OH)_2_{40}	20	62,711
Água	10	38,726

Fonte: Autora.

4.2.3.1.2 Ensaio 2

A partir das porcentagens referentes aos diferentes elementos presentes nas rochas naturais do Pré-Sal, foi possível estimar uma composição, na qual a proporção respectiva a cada matéria-prima levasse a uma mistura final com porcentagens semelhantes aos dados recebidos. Dessa forma, a composição de agregado correspondeu a 70% de CaCO_3_{40} e 30 % de SiO_2_{40} (Tabela 3).

Para as rochas artificiais preparadas a partir dessa composição, a massa de agregado variou a partir da altura desejada para a peça, que apresentou valores de 3 e 10 cm. No entanto, optou-se por preparar somente uma peça com 10 cm, pois as matérias-primas eram finitas e não seria possível a produção de várias peças com essa altura.

Tabela 3 - Porcentagem e quantidade das matérias-primas utilizadas no Ensaio 2.

Matéria-prima	Porcentagem (%)	Massa* (g)	Massa** (g)
CaCO_3_{40}	70	66,897	302,630
SiO_2_{40}	30	28,670	15,927
Ca(OH)_2_{40}	20	19,113	63,711
Água	10	11,468	38,260

(*) Rochas com altura de 3 cm

(**) Rochas com altura de 10 cm

Fonte: Autora.

4.2.3.1.3 Adição de celulose à composição

Com objetivo de produzir maior porosidade à rocha artificial, adicionou-se celulose à mistura das matérias-primas. Para isso, baseando-se na composição do Ensaio 2, adicionou-se 15% (m/m) de celulose à mistura de CaCO_3_{40} , Ca(OH)_2_{325} e SiO_2_{40} . A celulose foi adicionada vagarosamente às demais matérias-primas após ser macerada com auxílio de almofariz e pistilo, para evitar a formação de grumos e potencializar a homogeneização da mistura. Em seguida, a nova combinação de matérias-primas foi transferida para o interior da garrafa plástica para ser homogeneizada, antes de seguir para a prensagem, como explicado no item 4.2.2.

4.2.3.2 Avaliação da pressão de compactação

Para esse estudo, foram utilizadas forças de compactação equivalentes a 5 e 10 t por meio de uma prensa hidráulica. Devido o pistão da célula de compactação apresentar área da sua base constante, foi possível calcular, a partir do valor da força aplicada à célula, a pressão de compactação fornecida às matérias-primas. Dessa forma, foram aplicadas pressões de 23 e 46 MPa nas rochas carbonáticas artificiais. Independente das pressões de compactação utilizadas para a produção dos corpos de prova foi mantido o tempo de compactação de 24 h.

4.2.3.3 Avaliação da temperatura de sinterização

As temperaturas utilizadas para a preparação dos corpos de provas foram de temperatura ambiente (sem tratamento térmico), 300, 500, 700, 900 e 1150 °C.

A avaliação das temperaturas foi realizada por meio de três rampas de aquecimento, por exemplo, para a sinterização a 300 °C realizou-se a primeira rampa de aquecimento até atingir 100 °C, a segunda até 200 °C e a última para levar à temperatura máxima de interesse nesta sinterização, 300 °C. Esse método visou reduzir o impacto do estresse causado pelo aquecimento abrupto, que levaria a fraturas ou até quebras dos corpos de prova. Dessa forma, o procedimento de aquecimento para cada temperatura de sinterização utilizada está listado na Tabela 4, com seus respectivos parâmetros de rampa de aquecimento, temperatura máxima e tempo de permanência em cada patamar.

Tabela 4 - Parâmetros de aquecimento em cada temperatura de análise.

Temperatura final	Primeiro patamar	Segundo patamar	Terceiro patamar
300 °C	T ₁ = 100 °C	T ₂ = 200 °C	T ₃ = 300 °C
	V ₁ = 2 °C/min	V ₂ = 2 °C/min	V ₃ = 2 °C/min
	P ₁ = 60 min	P ₂ = 60 min	P ₃ = 60 min
500 °C	T ₁ = 170 °C	T ₂ = 330 °C	T ₃ = 500 °C
	V ₁ = 2 °C/min	V ₂ = 2 °C/min	V ₃ = 2 °C/min
	P ₁ = 60 min	P ₂ = 60 min	P ₃ = 60 min
700 °C	T ₁ = 230 °C	T ₂ = 470 °C	T ₃ = 700 °C
	V ₁ = 2 °C/min	V ₂ = 2 °C/min	V ₃ = 2 °C/min
	P ₁ = 60 min	P ₂ = 60 min	P ₃ = 60 min
900 °C	T ₁ = 300 °C	T ₂ = 600 °C	T ₃ = 900 °C
	V ₁ = 2 °C/min	V ₂ = 2 °C/min	V ₃ = 2 °C/min
	P ₁ = 60 min	P ₂ = 60 min	P ₃ = 60 min
1150 °C	T ₁ = 380 °C	T ₂ = 770 °C	T ₃ = 1150 °C
	V ₁ = 2 °C/min	V ₂ = 2 °C/min	V ₃ = 2 °C/min
	P ₁ = 60 min	P ₂ = 60 min	P ₃ = 60 min

Fonte: Autora.

4.2.3.4 Banho de parafina

Essa técnica consistiu no mergulho de uma rocha artificial em banho de parafina logo após a etapa de sinterização. O banho foi realizado a partir da fusão de velas brancas, que ocorre em aproximadamente 60 °C, com auxílio de uma chapa aquecedora. A rocha artificial, a ser envolvida em parafina, foi escolhida com base na resistência mecânica inspecionada visualmente.

Todas as rochas artificiais preparadas, com suas respectivas dimensões e parâmetros de produção (composição inicial, pressão de compactação e temperatura de sinterização) estão listados na Tabela 5.

A nomeação das rochas artificiais produzidas baseou-se na combinação dos três parâmetros de avaliação, separadas por *underline* (): composição nominal, no qual as rochas provenientes do Ensaio 1 receberam o prefixo RS, enquanto que às do Ensaio 2 receberam o prefixo RA; pressão de compactação, no qual foram utilizadas nomenclaturas de 05 para as peças prensadas a 5 toneladas e 10 para peças prensadas a 10 toneladas; e temperatura de sinterização, que variou entre a peça não sofrer tratamento térmico, recebendo o sufixo 00, até

tratamento térmico a 300, 500, 700, 900 e 1150 °C, recebendo sufixo correspondente ao valor da temperatura de sinterização. A metodologia que envolveu a adição de celulose à composição das matérias-primas, recebeu o termo “c” na parte corresponde à composição da rocha artificial, enquanto que o corpo de prova banhado em parafina recebeu “P” logo após o sufixo correspondente à temperatura de sinterização.

Tabela 5 - Rochas artificiais preparadas e seus respectivos parâmetros de produção e nomenclatura.

Rocha Artificial	Altura (cm)	Composição (Ensaio)	Pressão de Compactação (MPa)	Temperatura de Sinterização (°C)
RS_05_300	10	1	23	300
RA_05_00	3	2	23	-
RA_05_300	3	2	23	300
RA_05_500	3	2	23	500
RA_05_700	3	2	23	700
RA_05_900	3	2	23	900
RA_05_1150	3	2	23	1150
RA_10_00	10	2	46	-
RA_10_700	3	2	46	700
RAc_05_500	3	2	23	500
RA_05_700P	3	2	23	700

Fonte: Autora.

4.3 Caracterização das matérias-primas e dos corpos de prova

Foram realizadas análises de determinação do teor de umidade e das propriedades térmicas para as matérias-primas, inspeção visual para avaliação de resistência mecânica dos corpos de prova. Análises composicionais e estruturais foram realizadas para matérias-primas e rochas artificiais.

4.3.1 Teor de umidade

A análise das matérias-primas quanto ao teor de umidade consistiu, inicialmente, no tratamento térmico de cadinhos de porcelana. Essa etapa consistiu em inserir os cadinhos em estufa, da marca Tecnal e modelo TE-394/1, a 105 °C por 1h. Posteriormente, eles foram

acondicionados em dessecador por aproximadamente 30 min para que pudessem resfriar e não entrar em contato com a atmosfera úmida, para, em seguida, serem pesados em balança analítica. Repetiu-se esse procedimento até se obter peso constante.

A segunda etapa consistiu na pesagem, em balança analítica, de aproximadamente 1,0 g de cada matéria-prima nos cadinhos previamente secos. A seguir, os cadinhos foram levados para a estufa por 2 h a 105 °C e, após esse período, foram acondicionados em dessecador por 30 min e, posteriormente, pesados em balança analítica. Esse procedimento foi repetido para cada insumo até que se atingisse peso constante. Para cada insumo, a análise foi realizada em duplicata.

4.3.2 Avaliação das propriedades térmicas das matérias-primas

A análise de decomposição térmica permite a avaliação do comportamento termoquímico das matérias-primas em temperaturas distintas. O estudo foi realizado pelo método de calcinação, que corresponde ao tratamento térmico de sólidos capaz de promover reações, em um forno mufla da marca EDG – Equipamentos e Controles Ltda. e modelo EDG 3P-S (Figura 7).

Figura 7- Forno mufla utilizado para os tratamentos térmicos das matérias-primas e corpos de prova das rochas artificiais.



Fonte: Autora.

Previamente à análise das matérias-primas, foi realizada uma etapa de pré-tratamento dos cadinhos de porcelana, visando à descontaminação e limpeza de suas superfícies. Posteriormente, as matérias-primas foram analisadas em duplicata em cada uma

das quatro diferentes temperaturas de análise (Tabela 6). Para o tratamento térmico em uma determinada temperatura, foi realizada a pesagem de 1,0 g de cada matéria-prima em balança analítica, no interior dos cadinhos pré tratados. Em seguida, os cadinhos contendo as massas pesadas foram colocados no interior do forno mufla para o início do tratamento térmico.

Os parâmetros de rampa de aquecimento e de tempo de permanência na temperatura final consistiram em valores constantes para todas as análises das matérias-primas, enquanto que as temperaturas finais variaram ao longo dos experimentos, como indicado na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros usados no estudo das propriedades térmicas das matérias-primas.

Parâmetros	Tratamento térmico
Rampa de aquecimento	10°C/min
Tempo de permanência na temperatura final	120 min
Temperatura máxima	300, 500, 700 e 900 °C

Fonte: Autora.

4.3.3 Inspeção visual

Foram tiradas fotografias das rochas artificiais para realizar uma avaliação macroscópica quanto à resistência das rochas artificiais por meio da verificação de imperfeições em suas estruturas, como, por exemplo, aparecimento de fraturas, rachaduras ou trincas e até mesmo perda da forma cilíndrica.

4.3.4 Métodos instrumentais de caracterização

Os métodos instrumentais de análise foram utilizados para caracterizar as propriedades composicionais e estruturais das matérias-primas e as rochas artificiais preparadas.

4.3.4.1 Difração de Raios X

A técnica de DRX é um método analítico eficiente para a determinação de estruturas cristalinas, auxiliando na identificação e quantificação das fases presentes em um material. Por isso, o DRX é amplamente utilizado em pesquisas científicas (PASSOS, 2012).

Para a análise de DRX das matérias-primas e da rocha preparada por meio do Ensaio 1 foi utilizado o difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 6000 Powder Diffractometer, equipado com tubo de radiação Cu-K α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. As medidas foram realizadas nas amostras em forma de pó e utilizou-se a uma taxa de 1° por min, passo de $0,02^\circ$ e ângulos de varredura que se estenderam de 5 a 70° .

Já as análises de DRX para as rochas artificiais obtidas pelo Ensaio 2 foram realizadas em um difratômetro PANalytical X'Pert PRO, usando radiação CoK- α ($\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$), utilizando voltagem de 40 kV sob corrente de $2,5 \text{ mA}$. As medidas utilizaram amostras em forma de pó, o que implicou na coleta de amostras da superfície superior dos corpos de rochas artificiais através do processo de raspagem, e foi realizada a uma taxa de 1° por min, passo de $0,02^\circ$ e ângulos de varredura que se estenderam de 5 a 70° .

A identificação das fases existentes nas matérias-primas e nas rochas artificiais foi efetuada com auxílio do programa X'Pert HighScore Plus, que através da comparação de intensidade e posição dos picos do difratograma, permite a correlação entre fases presentes nas amostras com padrões existentes em dois bancos de dados de difração, ICSD (*Inorganic Cristal Structure Database*) e COD (*Crystallography Open Database*). Após a análise do padrão de difração, a identificação (o “*Collection Code*”) de cada fase é indicada nos difratogramas.

4.3.4.2 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman envolve a interação de um campo elétrico, proveniente de uma radiação eletromagnética, com a distribuição da nuvem eletrônica de um material. Utiliza-se radiação monocromática entre a região do infravermelho próximo, que corresponde a frequências relativamente altas, na qual apenas os elétrons respondem a essa excitação. A resposta dos elétrons se manifesta através da polarizabilidade eletrônica, que é considerada uma medida da facilidade de deformação da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico (ANDO, 2005).

A análise de espectroscopia Raman das matérias-primas e das rochas artificiais foi realizada em um equipamento modelo LabRAM HR da marca HORIBA Scientific. A excitação espectral foi realizada com um laser utilizando a linha de 633 nm e filtro ajustável D1, que representa potência efetiva de $10,7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. O tempo de aquisição para cada medida foi de 10 s .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da preparação das rochas carbonáticas artificiais em ambiente laboratorial, assim como das análises de caracterização de todas as matérias-primas utilizadas na etapa de preparação, como das rochas carbonáticas artificiais já produzidas.

5.1 Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas escolhidas para a preparação dos corpos de prova foram baseadas principalmente na composição das rochas carbonáticas de reservatórios, que são compostas por minerais carbonáticos, principalmente calcita, e sílica. A utilização de hidróxido de cálcio na metodologia visou à utilização da sua decomposição térmica para a produção de porosidade e proporcionar cimentação aos corpos de prova e, conseqüentemente, aumentando a resistência mecânica das peças artificiais. A água foi adicionada à mistura devido à necessidade de umidade na etapa de compactação, uma vez que propicia o aumento de eficiência para essa etapa de preparação das rochas artificiais.

A caracterização das matérias-primas é uma etapa muito importante, pois as características composicionais e estruturais das rochas artificiais preparadas dependem das propriedades das matérias-primas.

5.1.1 Umidade

A análise quanto à umidade contida nas matérias-primas foi realizada devido ao papel que a água desempenha na formação das rochas artificiais. O teor de umidade apresenta-se como uma das variáveis que mais influenciam no processo de compactação, visto que, para uma mistura de materiais com baixa porcentagem de água em sua composição, é observada a formação de agrupamentos de matéria-prima que dificultam o processo de compactação. Nesse sentido, a água tem a função de lubrificar e facilitar o arranjo das partículas para o processo de compactação, tornando-o mais eficaz. Por outro lado, o excesso de água no sistema pode causar a amortização da compactação devido à absorção da energia de compactação pelo sistema devido ao excesso de água nos poros (MASSAD, 2003).

Os resultados obtidos quanto à umidade presente nas matérias-primas estão contidos na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultado da análise do teor de água nas matérias-primas.

	CaCO₃_40		SiO₂_40		Ca(OH)₂_325	
Massa úmida (g)	1,0244	1,0030	1,0096	1,0296	1,0052	1,0029
Massa seca (g)	1,0240	1,0025	1,0095	1,0298	1,0020	0,9986
Umidade (%)	0,04	0,05	0,01	-	0,32	0,43
Média das umidades	0,05		0,01		0,38	

Fonte: Autora.

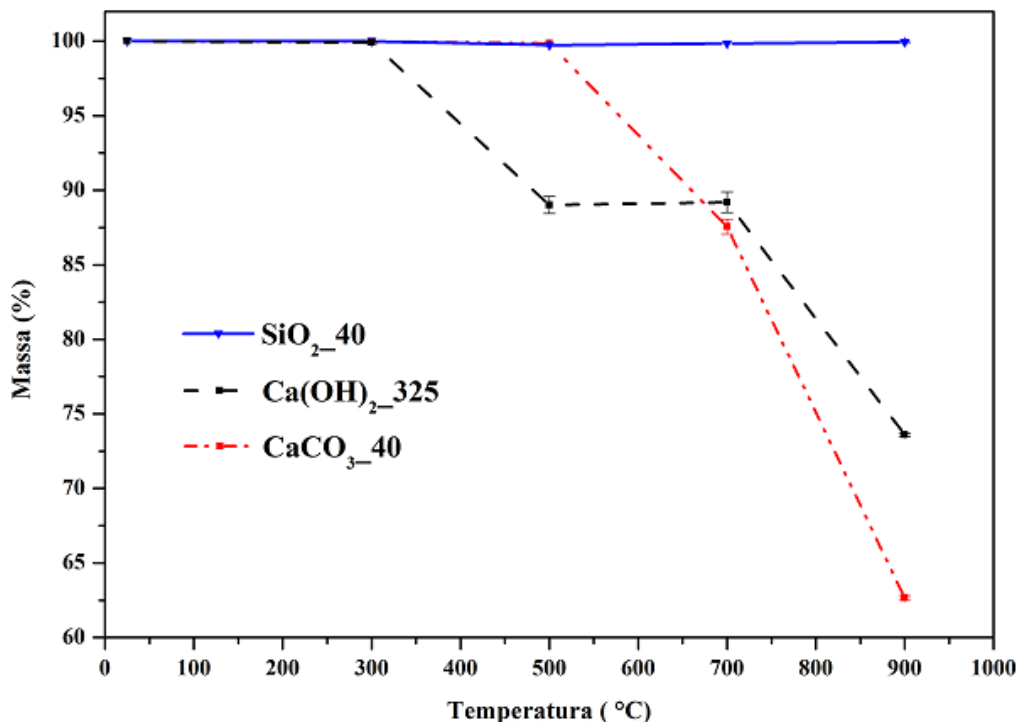
As porcentagens das umidades obtidas estão de acordo com as especificações de cada matéria-prima fornecidas pelo fabricante. Dessa forma, a umidade deverá ser gerada somente pela adição de água no procedimento de preparação e compactação, uma vez que o teor de umidade contido nas matérias-primas apresenta valores tão baixos que, para o presente Trabalho, foram considerados nulos.

5.1.2 Decomposição térmica

A análise quanto à decomposição térmica das matérias-primas foi realizada com o intuito de avaliar o comportamento termoquímico individual das matérias-primas nas diferentes temperaturas utilizadas na etapa de sinterização da rocha artificial já compactada. Dessa forma, foram realizados tratamentos térmicos em duplicata para cada matéria-prima nas temperaturas de 300, 500, 700 e 900 °C.

O Gráfico 1 mostra a perda de massa de CaCO₃_40, Ca(OH)₂_325 e SiO₂_40 e seus respectivos desvios padrões em cada temperatura de análise.

Gráfico 1 – Perda de massa em função da temperatura de tratamento térmico para as matérias-primas.



Fonte: Autora.

Observa-se que para a matéria-prima SiO₂_40 não houve perdas significativas de massa, o que concorda com a informação retirada da especificação desse produto, fornecida pela empresa fabricante, de que a perda de massa corresponde a menos que 0,5% quando tal amostra é submetida a temperaturas próximas à 850 °C.

Por outro lado, para a matéria-prima CaCO₃_40, verificou-se significativa perda de massa a 700 °C. A decomposição teve início na faixa entre 500 e 700 °C e finalizou-se a 900 °C. A perda de 44% em massa corresponderia à quantidade estequiométrica de CO₂ evoluído resultante da decomposição térmica do carbonato de cálcio (Equação 1) (RODRIGUEZ-NAVARRO *et al.*, 2009). A perda de massa obtida a 900 °C corresponde a aproximadamente 38%. A menor perda de massa observada para o CaCO₃_40 poderia estar relacionada às reações de hidrólise, entre o óxido de cálcio (CaO) gerado pela decomposição térmica e a água presente na atmosfera (Equação 2), ou de carbonatação, entre óxido de cálcio gerado e o gás carbônico atmosférico (Equação 3). Vale ressaltar também que esta matéria prima é natural e pode conter em sua composição outras substâncias que não perdem massa na faixa de temperaturas estudadas, conforme será indicada pelas análises de DRX, na Figura 8b.





A decomposição térmica do carbonato de cálcio pode ser vista como uma rota para a obtenção de porosidade, visto que essa é uma das propriedades de maior interesse na produção de rochas artificiais. Beruto *et al.* (2004, v. 424, p. 99-109) afirmam ser possível a obtenção de até 54,2% de porosidade após a liberação total de CO₂ do carbonato de cálcio, o que pode ser utilizado como método para o aumento de vazios no interior dos corpos de prova.

A matéria-prima Ca(OH)₂-325 apresenta indícios de perda de massa na temperatura de 300 °C. Tal perda estaria associada à conversão do hidróxido de cálcio em CaO e na liberação de água na forma de vapor (Equação 4). A partir de 700 °C, a perda de massa esperada era de aproximadamente 20% e alcançaria sua totalidade em torno de 800 °C, com 26% (MOLINDER *et al.*, 2012). A perda de massa obtida a 900 °C corresponde a aproximadamente 26%, correspondendo ao esperado pela literatura.



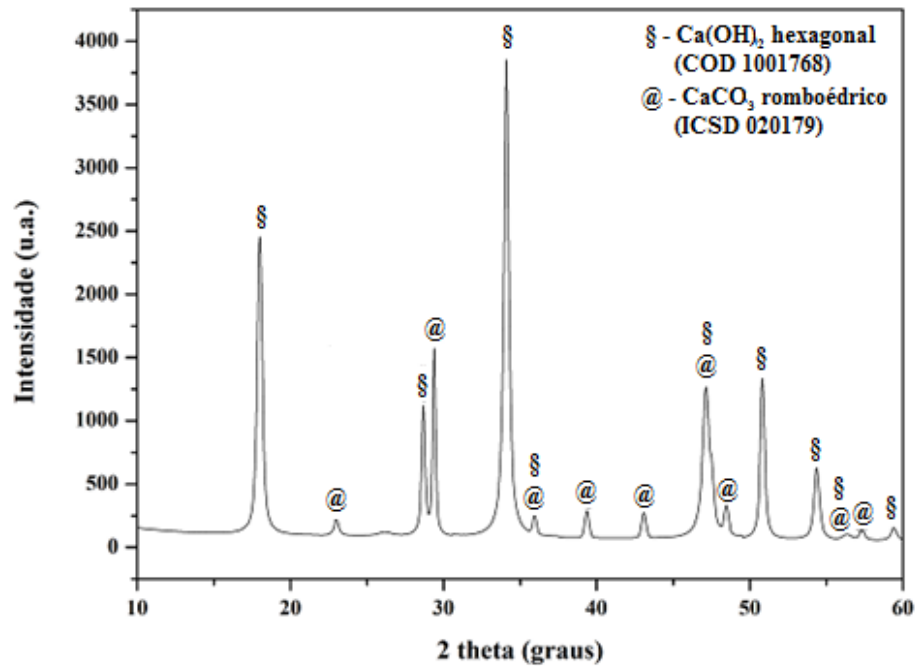
A evolução de vapor de água através da decomposição térmica dessa matéria-prima pode ser considerada, assim como a evolução de gás carbônico na decomposição térmica do carbonato de cálcio, uma rota para a produção de porosidade no interior da rocha artificial.

5.1.3 Difração de Raios X

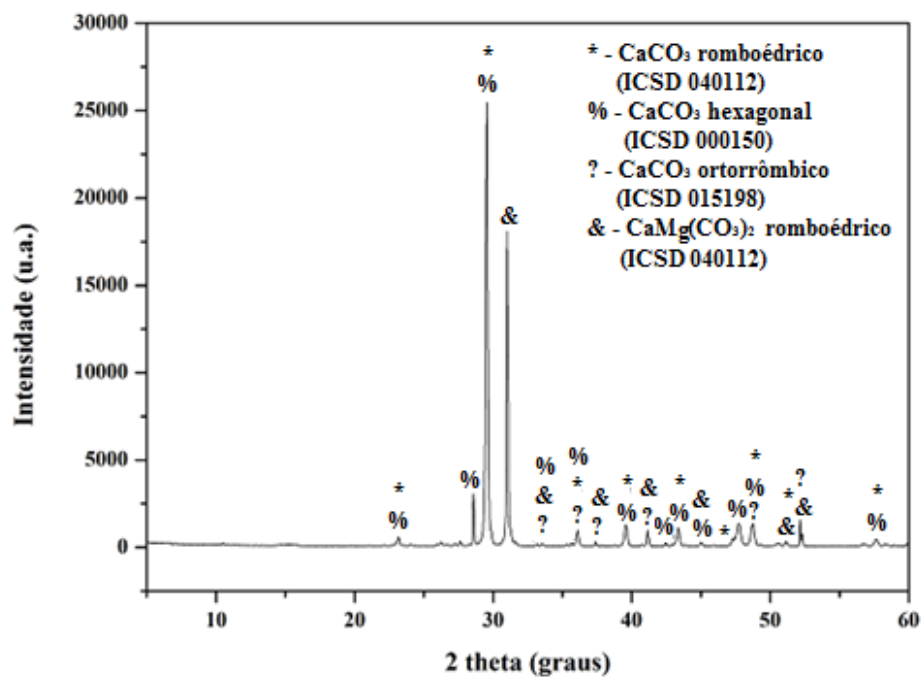
A técnica de DRX resume-se na exposição de uma amostra à radiação X com comprimento de onda e ângulos determinados, no qual os elétrons dos átomos da amostra absorvem os fótons associados à radiação. Posteriormente ao estágio de excitação, os átomos emitem os fótons absorvidos com mesmo ângulo de incidência, no qual a intensidade dependerá da densidade de elétrons do plano atingido. As informações obtidas a partir dessa análise são cruciais para a identificação de materiais cristalinos, de modo a identificar quais tipos de componentes estão presentes na amostra analisada (PASSOS, 2012).

Para obter conhecimento mais amplo quanto às rochas artificiais, é necessário conhecer os componentes que constituem sua matriz. Dessa forma, a análise mineralógica através da técnica de DRX foi realizada nas matérias-primas com o intuito de compreender suas composições e estruturas passíveis de influenciar as composições e características finais das rochas sintetizadas. Os difratogramas das matérias-primas estão apresentados na Figura 8.

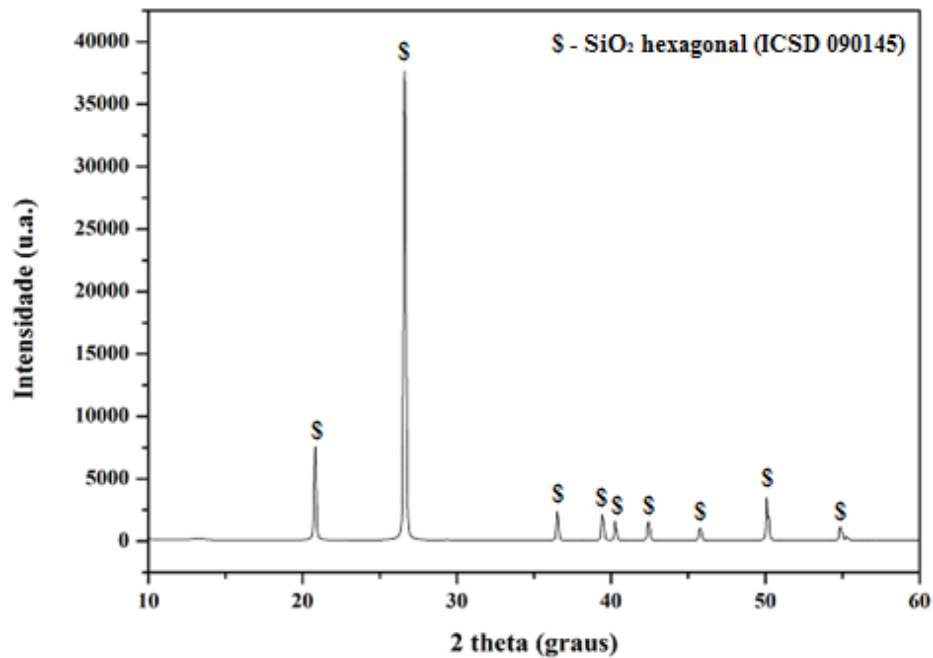
Figura 8 - Difratogramas das matérias-primas. (a) Ca(OH)_2 _325; (b) CaCO_3 _40; (c) SiO_2 _40.



(a)



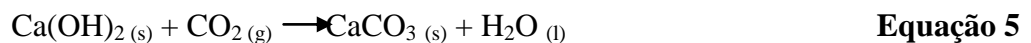
(b)



(c)

A Figura 8a, correspondente ao Ca(OH)₂_325, indica que essa matéria-prima é constituída por uma mistura composta por Ca(OH)₂ hexagonal, componente em maior concentração, e CaCO₃ romboédrico. A presença dessa mistura pode ser atribuída ao método de produção industrial de hidróxido de cálcio, que consiste nas etapas de calcinação do carbonato de cálcio (Equação 1) e na hidratação do produto obtido pela calcinação (Equação 2) (CALHEIROS; ZANIN; PACHECO, 1976).

A grande presença de carbonato de cálcio na matéria-prima Ca(OH)₂_325 pode ser resultado da reação do hidróxido de cálcio com o gás carbônico da atmosfera, no qual a formação de carbonato de cálcio é favorecida termodinamicamente (Equação 5) (SCHMID; DARIZ, 2014).



Já o difratograma da Figura 8b corresponde à matéria-prima CaCO₃_40. Tal difratograma apresenta picos que correspondem a uma combinação de carbonatos de cálcio com estruturas distintas, variando entre hexagonal, conhecido por vaterita, romboédrico, denominado de calcita, e ortorrômbico, chamado de aragonita, além de dolomita (CaMg(CO₃)₂) romboédrica. A presença de dolomita nessa matéria-prima pode ser

responsável pela perda de massa menor que o esperado, como foi observado nos estudos de perda de massa em função da temperatura.

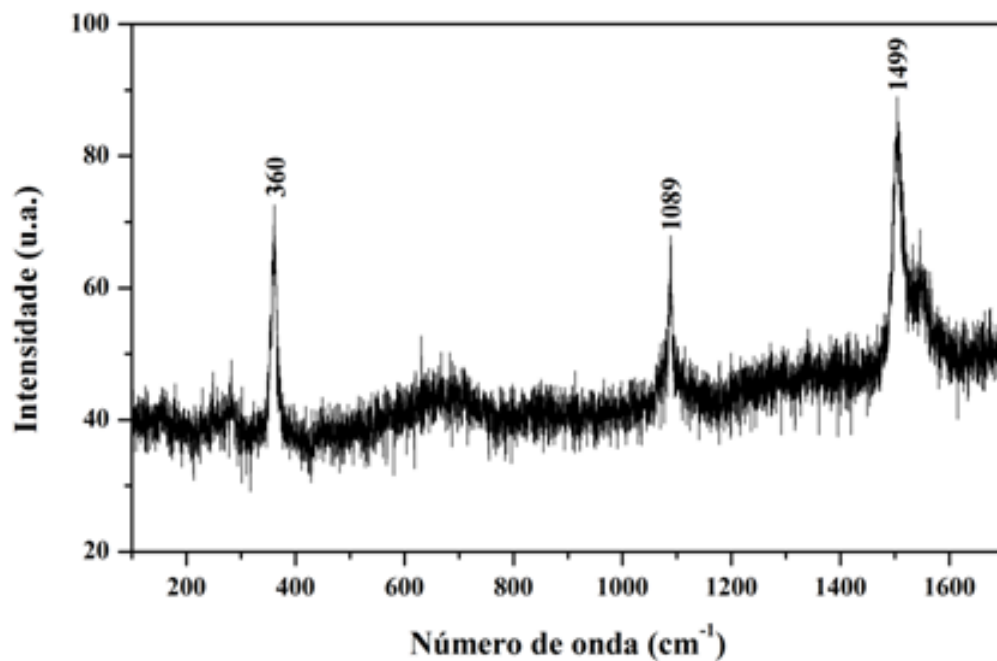
O difratograma da amostra SiO₂_40 (Figura 8c) indica a presença apenas de sílica (SiO₂) hexagonal em sua composição química.

5.1.4 Espectroscopia Raman

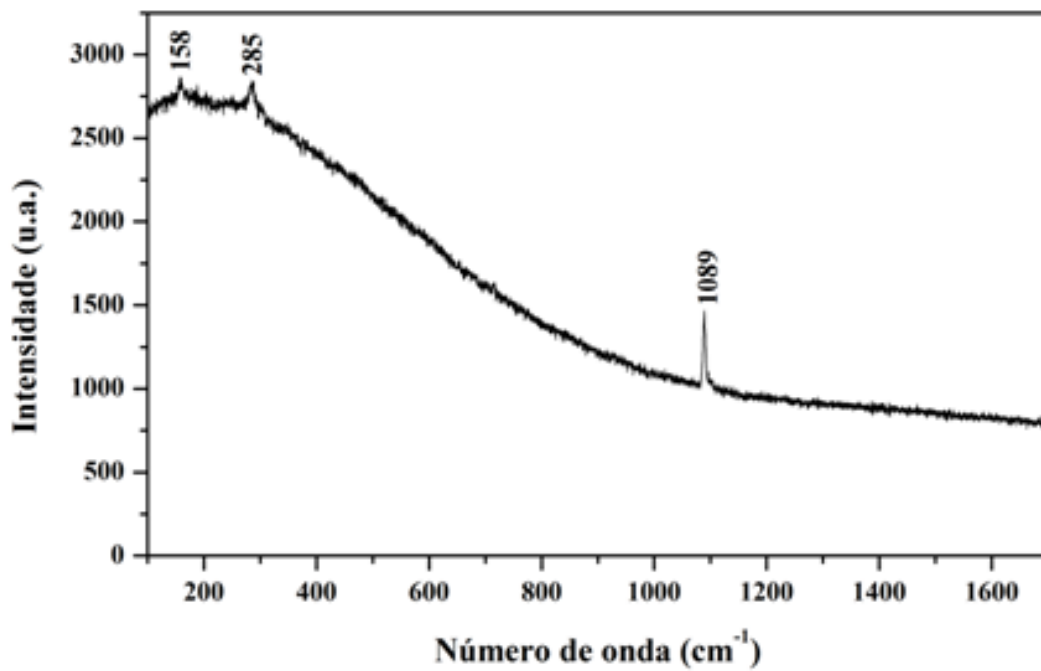
O espectro Raman resulta de um conjunto de transições envolvendo modos vibracionais, que podem ser usadas para a identificação de materiais específicos. Além disso, a técnica é capaz de identificar a estrutura inerente de materiais, mesmo polímeros podem ser distinguidos, como, por exemplo, as diferentes formas cristalinas do carbonato de cálcio (calcita, aragonita e vaterita) (ANDO, 2005; SHARMA; SIMONS; YODER, 1983).

Os resultados da espectroscopia Raman complementam àqueles resultados obtidos pelas análises de DRX. Os espectros das matérias-primas estão apresentados na Figura 9.

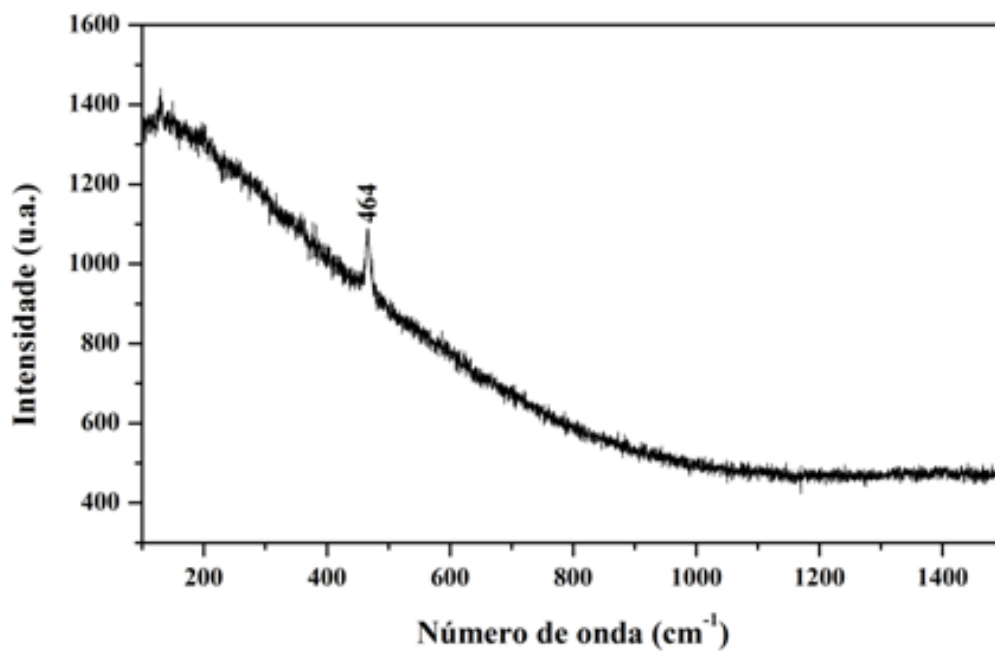
Figura 9 - Espectros Raman das matérias-primas. (a) Ca(OH)₂_325; (b) CaCO₃_40; (c) SiO₂_40.



(a)



(b)



(c)

O espectro de Ca(OH)_2 325 (Figura 9a) mostra picos em 360, 1089 e 1499 cm^{-1} . De acordo com Edwards *et al.* (2005 *apud* GALVAN-RUIZ; BAÑOS; RODRIGUEZ-GARCIA, 2007), a banda localizada em 360 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação Ca-O de óxido de cálcio, o que corrobora com o resultado de DRX dessa matéria-prima, de que há

evidências da presença de CaO. Além disso, o espectro de Ca(OH)₂_325 mostra que o composto também contém vestígios calcita, devido a presença da banda em 1089 cm⁻¹, o que é inevitável devido à reação de hidróxido de cálcio com o gás carbônico (CO₂) atmosférica (SCHMID; DARIZ, 2014). A banda em 1499 cm⁻¹ foi atribuída às ligações encontradas no hidróxido de cálcio (GALVAN-RUIZ; BAÑOS; RODRIGUEZ-GARCIA, 2007).

O espectro da Figura 9b, correspondente à matéria-prima CaCO₃_40, mostra bandas em 158, 285 e 1089 cm⁻¹. Assim como observado no resultado para o Ca(OH)₂_325, a banda em 1089 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento simétrico do íon carbonato (CO₃²⁻), referente à calcita (SCHMID; DARIZ, 2014). As bandas localizados na região de menor frequência, podem ser atribuídos à presença de CaMg(CO₃)₂ (dolomita), e da própria calcita, que também apresenta bandas em 285 e 158 cm⁻¹, respectivamente (SUN *et al.*, 2014).

O espectro Raman da matéria-prima SiO₂, observada na Figura 9c, mostra a banda em 464 cm⁻¹, característica ao principal estiramento vibracional da ligação Si–O–Si. Contudo, observou-se uma forte elevação da linha de base espectral para esta amostra devido à fluorescência emitida. Deste modo, outras bandas características do SiO₂, como, por exemplo, a banda em 206 cm⁻¹ pode ter sido encoberta (ABEDIN *et al.*, 2015).

Portanto, verificou-se que as matérias-primas apresentaram composições susceptíveis a possíveis reações de decomposição e de hidrólise como consequência das diferentes temperaturas de tratamento térmico. Além disso, observaram-se a presença de diferentes fases nas matérias-primas, implicando na alteração de suas propriedades padrões, como propriedades térmicas.

5.2 Caracterização das rochas carbonáticas artificiais

Todas as rochas carbonáticas artificiais preparadas pela metodologia utilizada neste Trabalho foram retiradas inteiras e sem trincas do forno mufla ao atingirem temperatura de aproximadamente 30 °C.

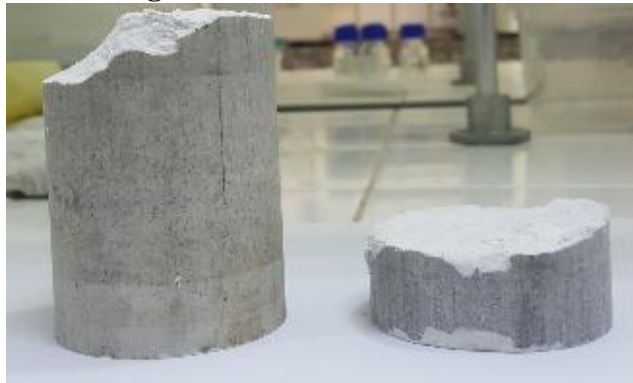
5.2.1 Avaliação das rochas artificiais quanto à composição nominal

A produção de rochas com diferentes porcentagens relativas das mesmas matérias-primas foi realizada com o objetivo de avaliar a influência da composição na estruturação final das rochas carbonáticas artificiais. As composições utilizadas basearam-se nos valores fornecidos pela literatura, utilizada no Ensaio 1, e na análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) de rochas carbonáticas naturais advindas do reservatório do Pré-Sal, utilizada no Ensaio 2.

A avaliação macroscópica da superfície das rochas carbonáticas artificiais através da inspeção visual, foi realizada para as peças artificiais obtidas a partir dos mesmos parâmetros de pressão de compactação e temperatura de sinterização.

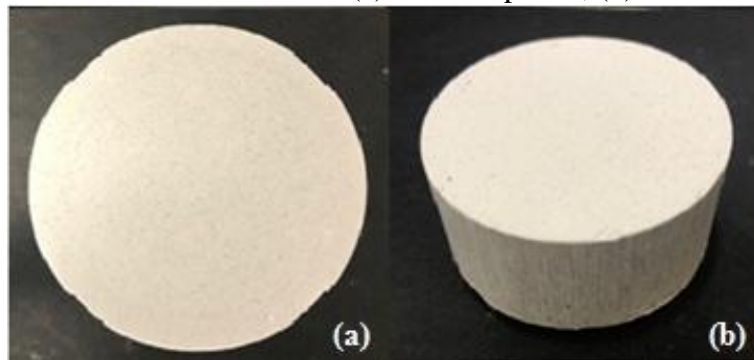
A Figura 10 mostra a rocha RS_05_300 enquanto a Figura 11 permite a visualização da rocha RA_05_300 por dois ângulos distintos. É possível observar que a rocha obtida pelo Ensaio 1 está quebrada, fato que ocorreu durante o processo de remoção da rocha de dentro da célula de compactação. Porém, com exceção desse aspecto, não foi observada a presença de rachaduras ou fissuras nas estruturas das duas partes remanescentes. No entanto, a rocha apresentou sinais de esfacelamento em suas extremidades, observados a partir da facilidade de desprendimento de fragmentos da superfície.

Figura 10 - Rocha RS_05_300.



Fonte: Autora.

Figura 11 – Rocha RA_05_300. (a) Visão superior; (b) Visão diagonal.

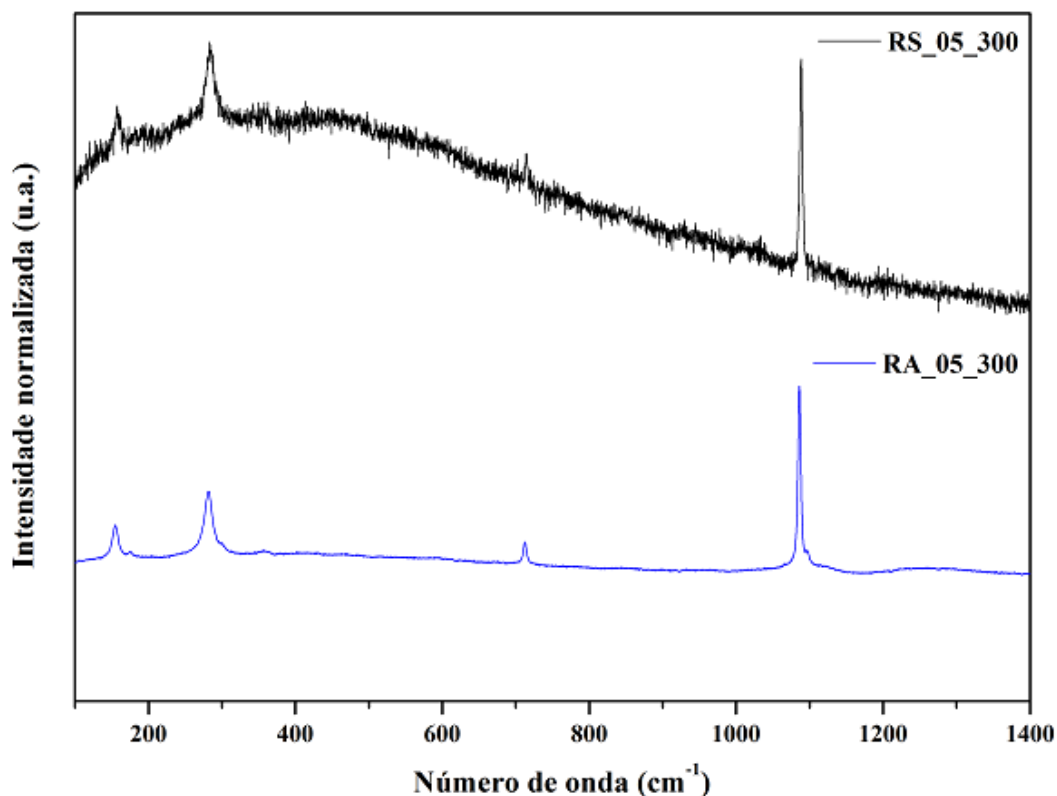


Fonte: Autora.

Enquanto isso, a rocha RA_05_300 não apresentou nenhuma fissura em sua estrutura e nem indícios da ausência de coalescência entre as partículas.

Os espectros Raman das rochas RS_05_300 e da rocha RA_05_300 podem ser visualizados na Figura 12.

Figura 12 - Espectros Raman das rochas para avaliação quanto à composição.

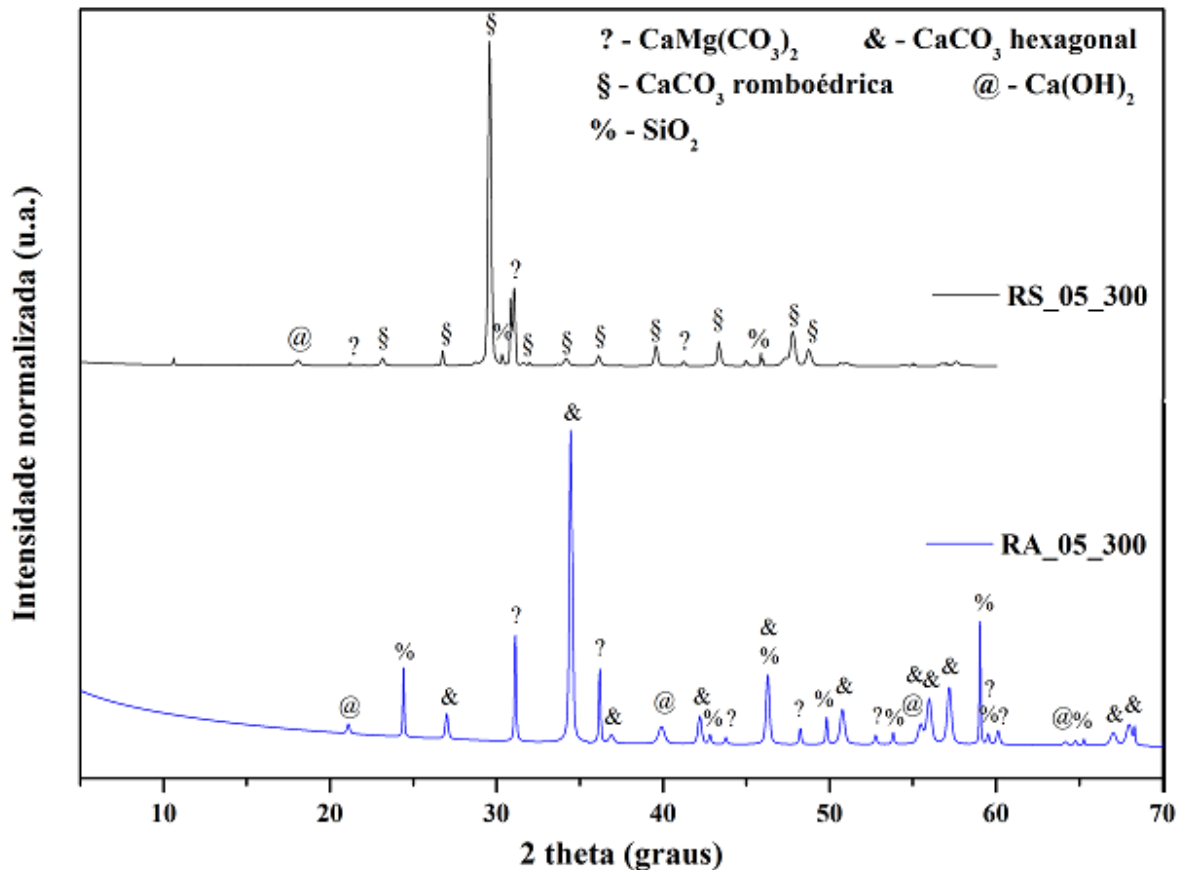


Fonte: Autora.

Observa-se, na faixa de 100-1400 cm^{-1} , a presença de quatro bandas nas mesmas regiões em cada um dos espectros. A banda presente em torno de 1086 cm^{-1} é característica do perfil espectral do carbonato de cálcio (CaCO_3), no qual tal banda é atribuída ao modo de estiramento simétrico da ligação C–O do íon carbonato. Enquanto que a banda aproximadamente em 712 cm^{-1} também corresponde à deformação angular no plano do mesmo íon. As bandas em 282 e 155 cm^{-1} são características das vibrações modos de rede em cristais de carbonato de cálcio (SCHOTSMANS *et al.*, 2014). Não foi verificadas modificações entre os perfis de ambos os difratogramas.

A partir da observação dos difratogramas das rochas RS_05_300 e RA_05_300 (Figura 13), é possível notar que a rocha obtida pelo Ensaio 1 apresenta grande quantidade relativa de CaCO_3 em relação aos demais componentes, visto que a composição de agregado deste ensaio era composta de 95% CaCO_3_{40} . Enquanto isso, para a rocha obtida pelo Ensaio 2, o principal componente de sua matriz continua sendo o CaCO_3 , porém a sílica (SiO_2) apresenta maior quantidade relativa quando comparada com a rocha anterior, o que pode ser justificado pela composição do Ensaio 2 conter 30% de massa de agregado por SiO_2_{40} , enquanto que o Ensaio 1 contém apenas 5% de sílica em seu agregado.

Figura 13 - Difratomogramas das rochas para avaliação quanto à composição nominal.



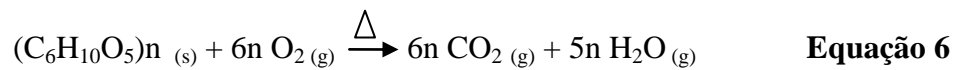
Fonte: Autora.

Para a temperatura de sinterização utilizada na preparação das rochas artificiais RS_05_300 e RA_05_300, não eram previstas a ocorrência de reações de decomposição das matérias-primas, uma vez que, através dos resultados de decomposição térmica, nenhuma das matérias-primas apresentou perda de massa significativa na temperatura de 300 °C.

Ademais, é possível constatar a presença de formas cristalinas distintas de CaCO_3 em cada uma das rochas. Na rocha RS_05_300 está presente o CaCO_3 com forma cristalina romboédrica (calcita), enquanto que na rocha RA_05_300 há a presença de CaCO_3 na forma hexagonal (vaterita). A presença de somente uma das formas cristalinas do carbonato de cálcio na rocha poderia estar associada à influência da pressão que a amostra foi submetida e da temperatura. Contudo, vale ressaltar que a análise de DRX para tais rochas foram realizadas em difratômetros com diferentes materiais de constituição dos tubos, o que explica o deslocamento na posição dos picos correspondentes ao carbonato de cálcio. De modo que, não é possível afirmar que há diferentes estruturas cristalinas nas rochas analisadas.

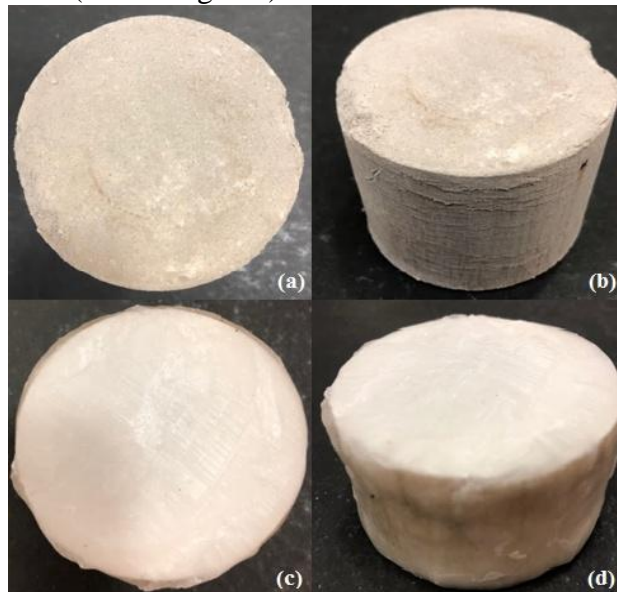
5.2.2 Avaliação da adição de celulose e de banho de parafina à rocha artificial

A Figura 14 apresenta as rochas obtidas através de mudanças durante seu processo de preparação, como as Figuras 14a e 14b, que mostram a rocha RAc_05_500, no qual foi adicionada celulose ao agregado, com o intuito de gerar maior porosidade na peça artificial através da combustão da celulose, que, segundo Schaffer (1973) ocorre em aproximadamente 370 °C, gerando gás carbônico e água (Equação 6). Porém, a rocha apresentou coloração escura, o que pode ser associado ainda à presença de carvão, ou seja, não houve eliminação completa do material carbônico na matriz da rocha, e sua estrutura encontrava-se totalmente fissurada e com intenso esfarelamento.



As Figuras 14c e 14d apresentam a rocha RA_05_700P, na qual, após sua etapa de preparação, foi posta em banho de parafina. Observa-se que a camada externa de parafina conferiu maior resistência mecânica à peça artificial, visto que impediu rachaduras e possíveis quebras na rocha, como ocorreu com a rocha RA_05_700, preparada a partir das mesmas variáveis de preparação, com exceção do banho de parafina.

Figura 14 - Rochas obtidas pelo Ensaio 2 com modificações na metodologia de preparação. (a) RAc_05_500 (visão superior); (b) RAc_05_500 (visão diagonal); (c) RA_05_700P (visão superior); (d) RA_05_700P (visão diagonal).



Fonte: Autora.

A camada de parafina pode ser considerada como uma barreira física para as reações de carbonatação e hidrólise entre os produtos das reações de sinterização dos

componentes da matriz da rocha artificial e a atmosfera do meio. Assim, a rocha é protegida por essa película, evitando a formação de fissuras nas superfícies e rupturas das estruturas.

Não foram realizadas análises químicas e mineralógicas para as rochas RAc_05_500 e RA_05_700P, visto que, para a rocha contendo celulose em sua composição, a análise de espectroscopia Raman apresentou elevado sinal de fluorescência, que, segundo Ciormartan e Clark (1996 *apud* DE OLIVEIRA *et al.*, 1998), consiste em uma interferência para o espalhamento Raman, o que promove a sobreposição das bandas vibracionais da rocha artificial. Adicionalmente, optou-se por não realizar a análise de DRX para a mesma, uma vez que se observou baixa resistência mecânica e, provavelmente, não será uma metodologia aplicada para a sequência do Projeto.

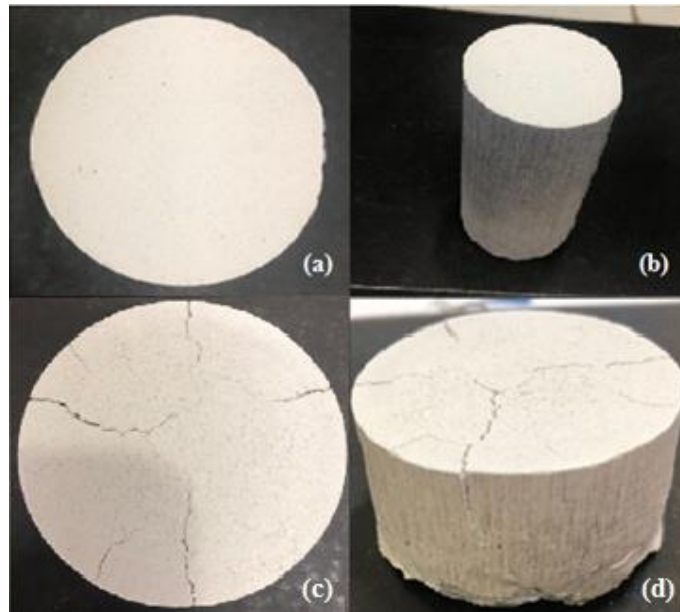
Para a rocha banhada em parafina, foi analisada somente a capacidade do banho em impedir o surgimento de fissuras e rachaduras nas superfícies das rochas artificiais. Estudos de caracterização ainda serão realizados.

5.2.3 Avaliação das rochas artificiais quanto à pressão de compactação

A preparação de rochas utilizando diferentes valores de pressão de compactação visou à investigação deste parâmetro na composição e estruturação final das rochas artificiais. Esse estudo foi realizado somente para a composição do Ensaio 2 e utilizaram-se dois valores de pressão: de 23 MPa e de 46 MPa. Para cada pressão, foram produzidas duas rochas com duas temperaturas de sinterização diferentes.

As rochas produzidas utilizando pressão de compactação com valor de 23 MPa podem ser vistas na Figura 15.

Figura 15 - Rochas obtidas pelo Ensaio 2 e pressão de 23 MPa. (a) RA_05_00 (visão superior); (b) RA_05_00 (visão diagonal), (c) RA_05_700 (visão superior); (d) RA_05_700 (visão diagonal).

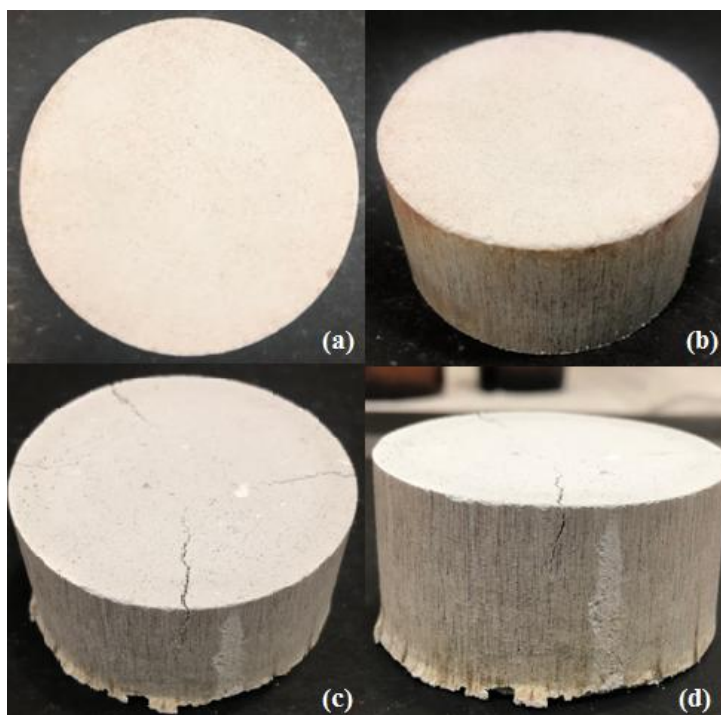


Fonte: Autora.

Pode-se observar que, na primeira rocha, não há sinais de rachaduras ou trincas em suas superfícies e nem sinais de esfarelamento. No entanto, a segunda rocha apresentou fissuras em sua estrutura e indícios de falta de conectividade entre os grãos da matriz, pois foi constatado esfarelamento da peça em sua extremidade inferior.

A figura 16 apresenta as fotografias das rochas produzidas com a utilização de pressão de compactação igual a 46 MPa. As Figuras 16a e 16b mostram a rocha RA_10_00 de ângulos diferentes, superior e diagonal, respectivamente. É possível observar que tal peça não apresenta fissuras em suas superfícies, bem como não exibe sinais de esfarelamentos. Enquanto isso, nas Figuras 16c e 16d, que mostram a rocha RA_05_700, observa-se o aparecimento de rachaduras em suas superfícies superior e lateral, além de ser constatado sinais de esfarelamento em sua extremidade inferior.

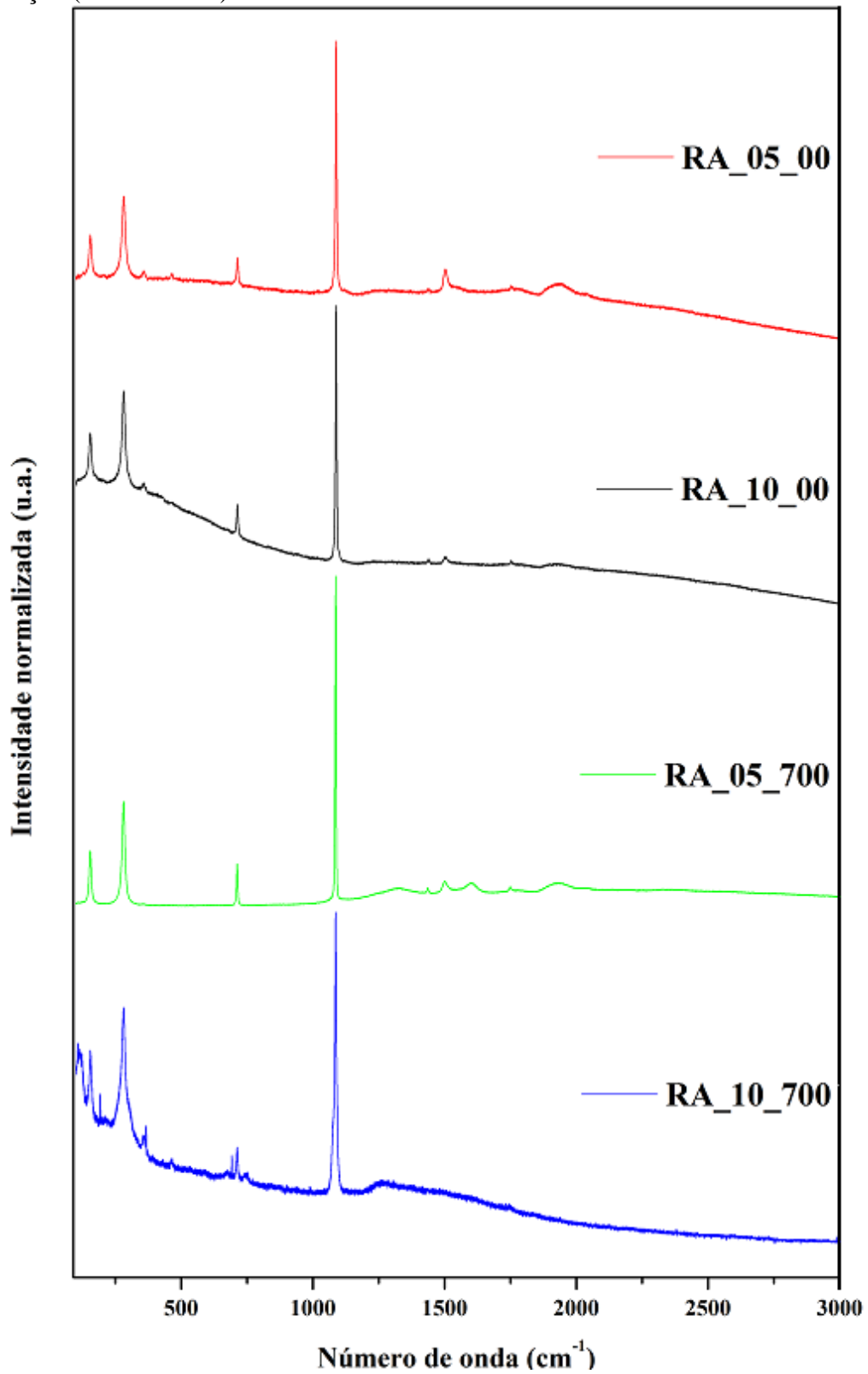
Figura 16 - Rochas obtidas pelo Ensaio 2 e pressão de 46 MPa. (a) RA_10_00 (visão superior); (b) RA_10_00 (visão diagonal), (c) RA_10_700 (visão superior); (d) RA_10_700 (visão diagonal).



Fonte: Autora.

Os espectros Raman das rochas utilizadas para a avaliação da influência do parâmetro pressão de compactação podem ser visualizados na Figura 17. Verifica-se que o perfil espectral das rochas analisadas não varia de forma significativa, já que as bandas relacionadas ao carbonato de cálcio e da sílica estão presentes em todos os espectros. No entanto, observa-se uma pequena redução na intensidade relativa da banda localizada em 1499 cm^{-1} nas rochas sinterizadas a 700 °C , atribuída à presença de Ca(OH)_2 . Tal mudança pode ser justificada pela reação de decomposição térmica do hidróxido de cálcio (Equação 4), que, de acordo com Molinder *et al.* (2012) e com a análise do experimento de decomposição térmica realizada no presente trabalho, inicia-se a partir da temperatura de 500 °C , o que explica a presença de sua banda característica nas rochas que não foram tratadas termicamente.

Figura 17 - Espectros Raman das obtidos sob influência de diferentes pressões de compactação (23 e 46 MPa).

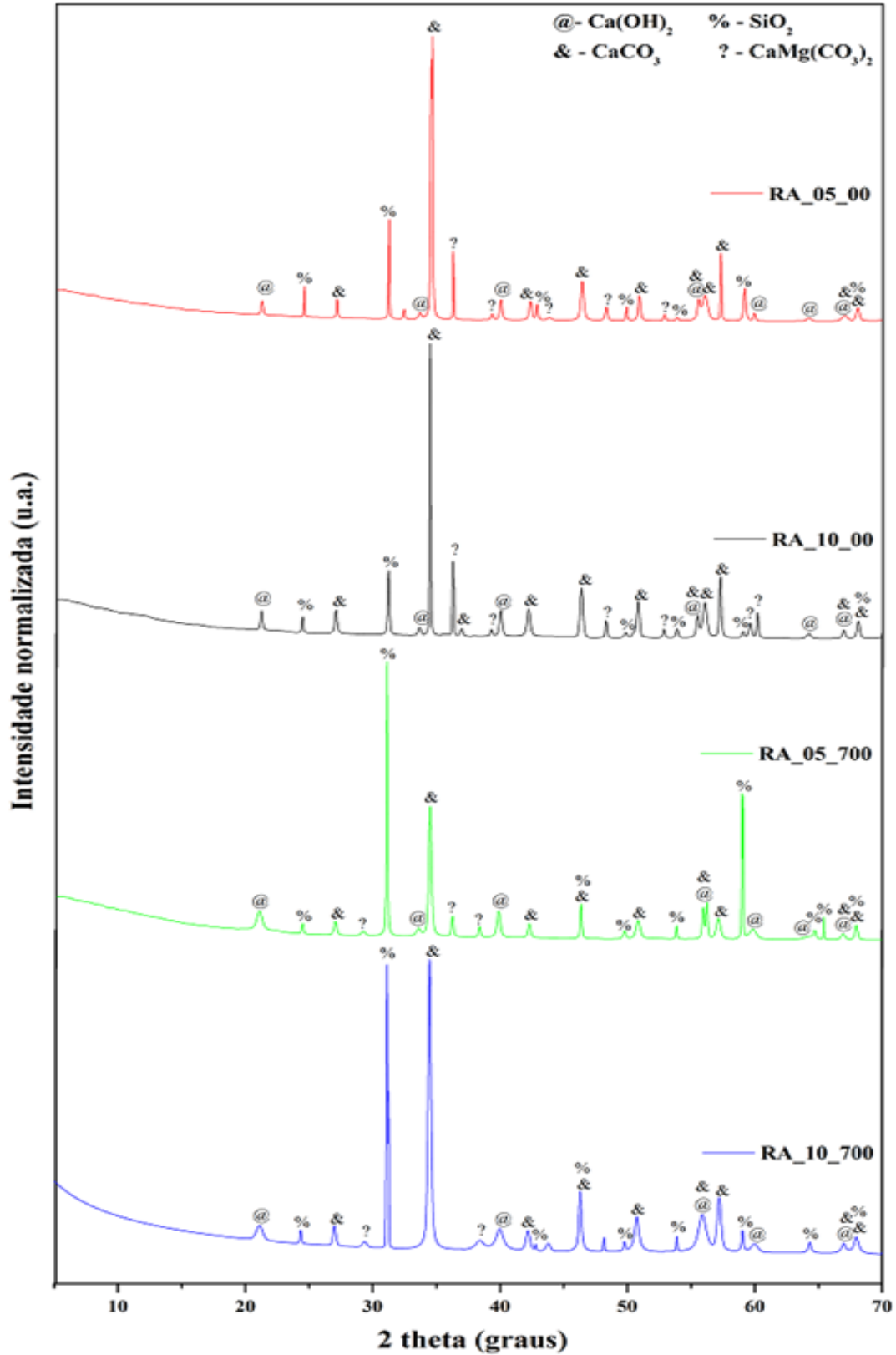


Fonte: Autora.

Os difratogramas das rochas utilizadas para a análise da variação do parâmetro

pressão de compactação podem ser visualizados na Figura 18.

Figura 18 - Difratomogramas das rochas obtidas para a avaliação da influência da pressão de compactação.



Fonte: Autora.

Verifica-se que, para as rochas preparadas sem a etapa de sinterização, não há mudanças significativas nos difratogramas quanto à posição e intensidade dos picos relacionados às matérias-primas. Entretanto, para as rochas sinterizadas a 700 °C, observa-se que para a rocha compactada a 23 MPa há um aumento da quantidade relativa de sílica em relação ao carbonato de cálcio, para essa amostra artificial, enquanto que para a rocha compactada à 46 MPa, a quantidade relativa de sílica e carbonato de cálcio são aproximadamente iguais. A redução da quantidade relativa de CaCO_3 nessas rochas pode ser atribuída ao processo de decomposição térmica do carbonato de cálcio (Equação 1), que, segundo Rodriguez-Navarro *et al.* (2009) ocorre na faixa de 500-700 °C.

O aumento da intensidade do pico principal do carbonato de cálcio para a peça RA_10_700 pode ser justificado pela carbonatação do óxido de cálcio, gerado através da decomposição térmica do carbonato de cálcio e do hidróxido de cálcio, em presença do gás carbônico atmosférico (Equação 3) (SOUTO, 2008). A amostra coletada para a análise de DRX é coletada da superfície das rochas, de modo que o óxido de cálcio produzido pela reação de composição está em contato direto com o gás carbônico da atmosfera.

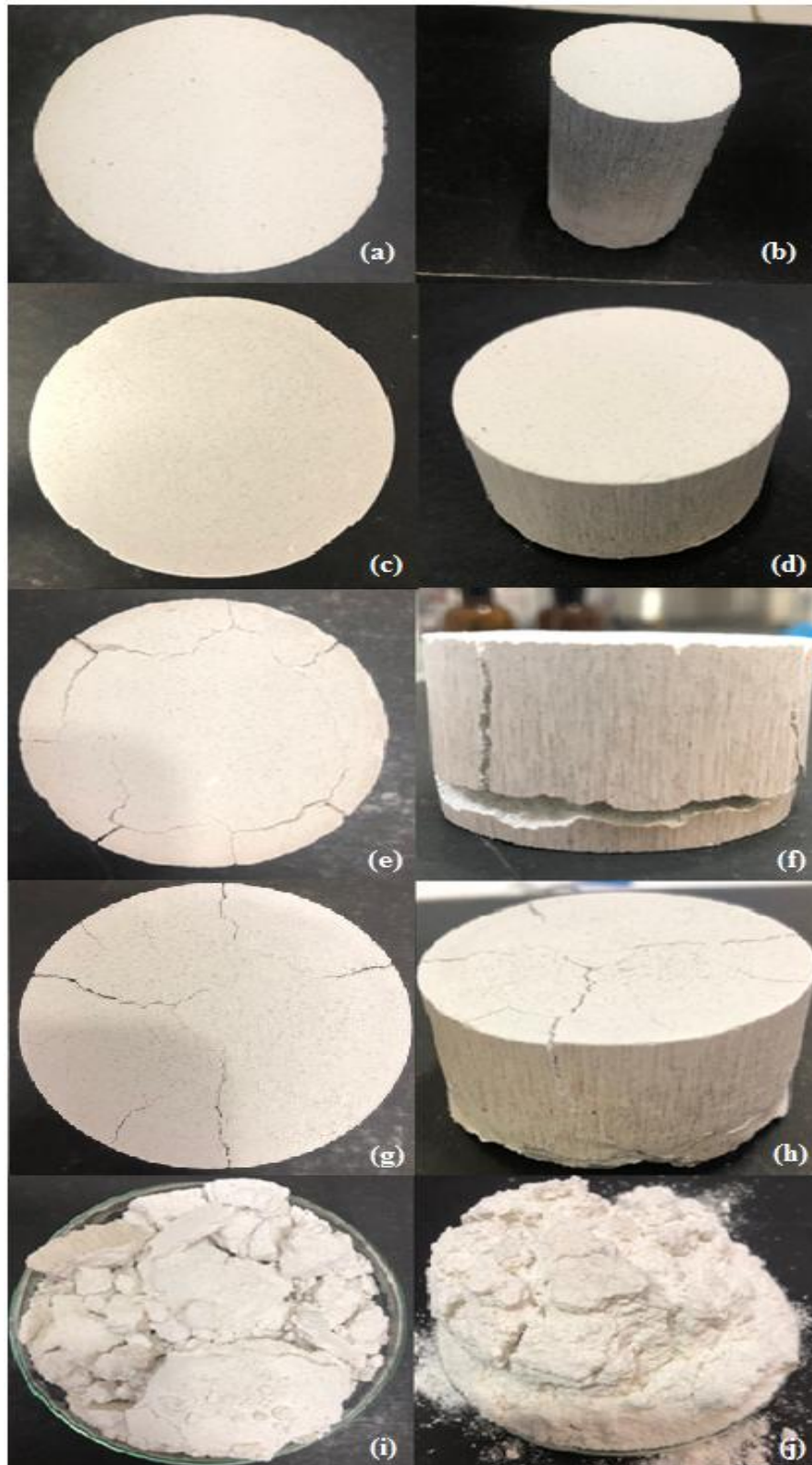
5.2.4 Avaliação das rochas artificiais quanto à temperatura de sinterização

A etapa de sinterização das rochas carbonáticas artificiais consiste no processo de tratamento térmico, em diferentes temperaturas predeterminadas, que podem promover reações no estado sólido com as matérias-primas, possivelmente, causando alterações na composição e na estrutura das peças artificiais finais.

O tratamento térmico para cada temperatura de análise consistiu em três rampas de aquecimento, visando proteger o corpo de prova do aquecimento abrupto de sua matriz e, assim, proporcionar uma reação violenta que pudesse gerar fissuras em suas estruturas. Por isso, em cada patamar, o aquecimento ocorreu de forma lenta (2 °C/min) e tempo de permanência de 60 min na temperatura máxima de cada patamar.

Os corpos de prova produzidos com pressão de compactação igual a 23 MPa e tratados nas diferentes temperaturas podem ser vistas na Figura 19.

Figura 19 - Rochas preparadas com pressão de 23 MPa. (a) RA_05_00 (visão superior); (b) RA_05_00 (visão diagonal); (c) RA_05_300 (visão superior); (d) RA_05_300 (visão diagonal); (e) RA_05_500 (visão superior); (f) RA_05_500 (visão diagonal); (g) RA_05_700 (visão superior); (h) RA_05_700 (visão diagonal); (i) RA_05_900; (j) RA_05_1150.



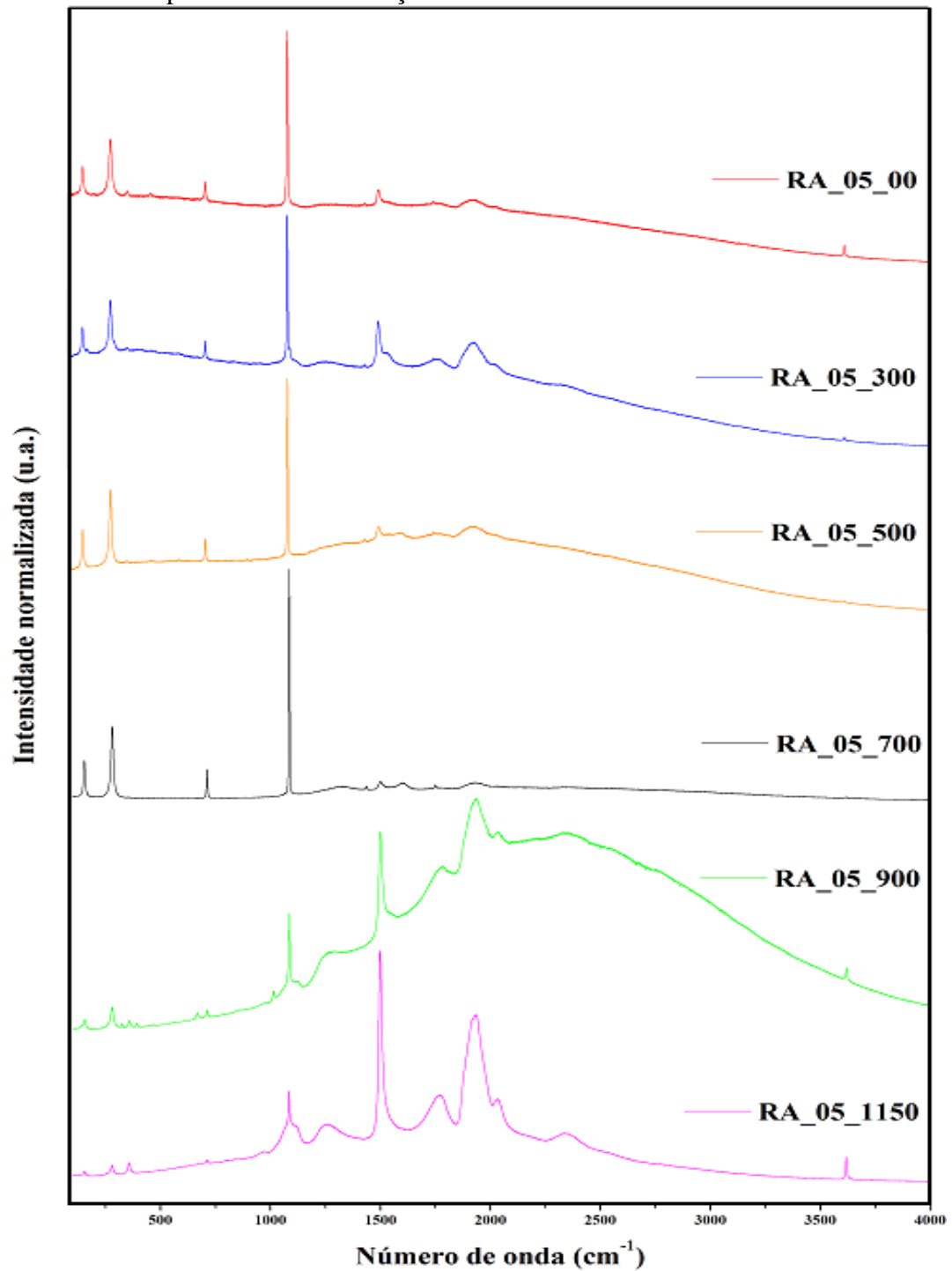
Fonte: Autora.

As Figuras 19a-19b e 19c-19d correspondem, respectivamente, às rochas RA_05_00 e RA_05_300. Ambas não apresentaram rachaduras em suas estruturas e nem sinais de esfarelamento. As Figuras 19e e 19f, correspondentes à rocha RA_05_500, indicam a formação de rachaduras que levaram à quebra da peça em duas partes sólidas. Enquanto isso, as Figuras 19g e 19h, correspondentes à rocha RA_05_700, que também apresentou rachaduras com o mesmo padrão de fraturamento da rocha anterior, não apresentou quebra da peça. Com isso, é possível inferir que as quebras das rochas carbonáticas artificiais podem ser geradas pelas reações de hidrólise e carbonatação em atmosfera ambiente ou pelo estresse gerado pelo resfriamento da rocha após sua sinterização, uma vez que o mesmo padrão de rachaduras é observado nas diferentes peças artificiais. Nas Figuras 19i e 19j podem ser vistas, respectivamente, as rochas RA_05_900 e RA_05_1150, nos quais é observada a completa falta de conectividade entre as partículas das matérias-primas em ambas as peças artificiais. Tal ausência de coalescência leva à perda de estruturação das rochas, demonstrando resistência mecânica praticamente nula.

A Figura 20 apresenta os espectros Raman das rochas preparadas com pressão de 23 MPa e distintas temperaturas de sinterização. Observa-se que o perfil espectral das rochas sinterizadas até 700 °C manteve-se com mínimas modificações em suas bandas, porém, para as rochas RA_05_900 e RA_05_1150, observa-se redução da intensidade da banda característica do carbonato de cálcio, em 1086 cm^{-1} , provavelmente devido sua decomposição térmica. Ademais, constata-se que a banda em 1499 cm^{-1} , atribuída à presença de Ca(OH)_2 , tem sua intensidade ampliada para as temperaturas de 900 e 1150 °C. Tal ocorrência poderia ser atribuída à reação de hidrólise do óxido de cálcio (Equação 2), obtido por meio das decomposições térmicas, durante as etapas de resfriamento das peças e armazenamento.

A banda na faixa de 1930 cm^{-1} também teve sua intensidade ampliada para essas temperaturas de sinterização, porém a sua atribuição ainda não foi realizada, de modo que estudos mais aprofundados ainda serão necessários em trabalhos futuros.

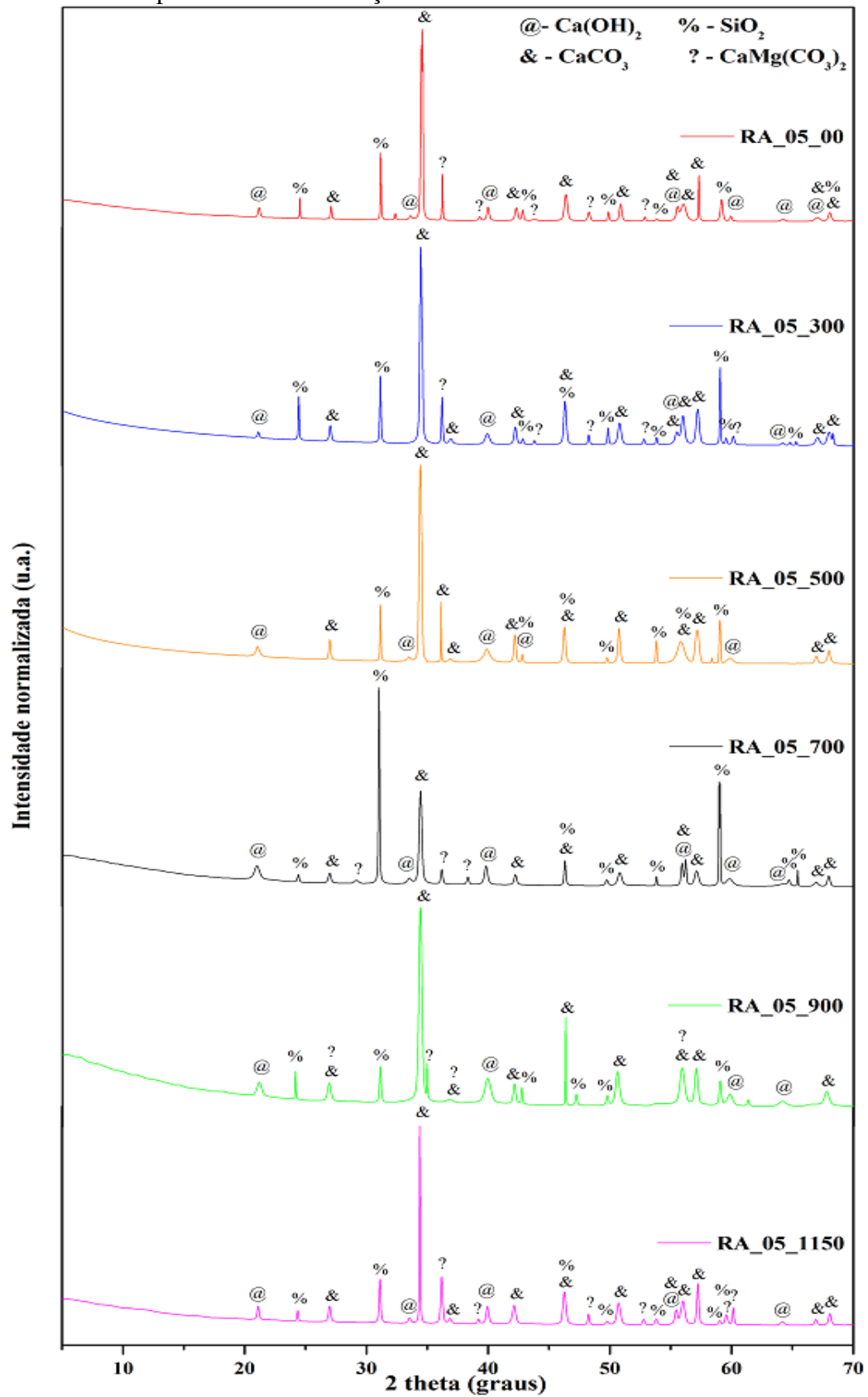
Figura 20 - Espectros Raman das rochas preparadas com pressão de 23 MPa para a avaliação da influência da temperatura de sinterização.



Fonte: Autora.

Os difratogramas das rochas artificiais, compactadas a 23 MPa, visando à avaliação da influência da temperatura de sinterização podem ser visualizados na Figura 21.

Figura 21 - Espectros Raman das rochas preparadas com pressão de 23 MPa, para a avaliação da influência da temperatura de sinterização.



Fonte: Autora.

É possível observar que a intensidade relativa dos picos mantém-se praticamente inalterado até a temperatura de 500 °C. O difratograma da rocha RA_05_700, sinterizada à 700 °C, mostra que a sílica torna-se o componente presente em maior quantidade relativa nessa rocha, o que pode ser associado ao processo de decomposição térmica do carbonato de cálcio nessa temperatura. Entretanto, para as rochas RA_05_900 e RA_05_1150 observa-se que o pico correspondente ao carbonato de cálcio tem sua intensidade relativa ampliada, podendo-se atribuir essa mudança ao processo de carbonatação do óxido de cálcio gerado pelas reações de decomposição térmica do carbonato (Equação 1) e do hidróxido de cálcio (Equação 4). Este comportamento pode ser bastante interessante dentro da perspectiva de usar estruturas porosas de CaO para remover CO₂ de ambientes específicos.

6 CONCLUSÕES

O principal objetivo desta monografia foi à preparação de rochas carbonáticas artificiais, visando avaliar a influência de três parâmetros de produção: a composição nominal das matérias-primas, a pressão de compactação e a temperatura de sinterização.

A avaliação quanto à composição necessitou inicialmente de estudos aprofundados quanto às matérias-primas utilizadas no processo de produção das rochas artificiais, pois suas características composicionais são de extrema importância para as propriedades físico-químicas das rochas. Dessa forma, a análise quanto ao teor de umidade permitiu a correlação com as informações obtidas nas especificações do fabricante, enquanto que a decomposição térmica permitiu a observação do comportamento termoquímico das matérias-primas em diferentes temperaturas de tratamento térmico. As análises físico-químicas permitiram a observação de que as matérias-primas são constituídas por fases distintas, como, por exemplo, na matéria-prima CaCO_3 foram observadas carbonato de cálcio com estruturas romboédrica, hexagonal e ortorrômbica, e dolomita romboédrica. Foi realizada através de duas diferentes porcentagens de matérias-primas na composição do agregado das rochas artificiais (Ensaio 1 e 2), porém não foi observado, pelos estudos realizados, efeito da composição nominal na resistência mecânica corpos de prova.

A avaliação quanto à pressão de compactação foi realizada entre rochas produzidas com mesma composição e temperatura de sinterização, de maneira que não foi possível observar alterações na resistência mecânica que estivessem atreladas às diferentes pressões utilizadas durante a etapa de prensagem das matérias-primas, o que leva a supor que essa variável, para os valores utilizados no presente Trabalho, não demonstrou influência nas características finais das rochas artificiais.

O parâmetro temperatura de sinterização exibiu grande influência para a produção das rochas artificiais, visto que através das análises macroscópicas foi possível observar mudanças nas características físicas das rochas, além de que os resultados das análises químicas e mineralógicas permitiram a suposição de ocorrência de reações químicas no estado sólido.

Quando houve a adição de celulose à composição do agregado, não foram obtidos bons resultados quanto à resistência mecânica da rocha artificial após o tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Contudo, observou-se por inspeção visual, que o banho em parafina na peça produziu maior resistência mecânica à rocha, visto que, para rochas produzidas sob as mesmas variáveis, a peça sem banho de parafina apresentou muitas rachaduras em suas superfícies,

enquanto que a peça banhada não apresentou nenhuma fissura, indicando que este procedimento pode ser explorado na obtenção das rochas artificiais.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- A confecção das rochas poderia ser feita com variações nas quantidades de água e hidróxido de cálcio, além de utilizar diferentes granulometrias das matérias-primas;
- Homogeneizar os pós inicialmente por moagem;
- Variar o tempo de prensagem e pressão de compactação das matérias-primas;
- Realizar análises quanto à determinação de porosidade, permeabilidade e resistência mecânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEDIN, M. N. et al. Mineralogy and astrobiology detection using laser remote sensing instrument. **Applied Optics**, v. 54, n. 25, p. 7598, 2015.
- ANDO, R. A. **Espectroscopia Vibracional, Raman Ressonante e Eletrônica de Nitroderivados em Sistemas Conjugados**. Universidade Federal do São Paulo, 2005.
- AZEVEDO, F. DA S. **Estudo experimental da influência de tensões na permeabilidade de rochas produtoras de petróleo**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.
- BIZZI, L. et al. Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil. **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**, p. 541–552, 2003.
- BORSANI, A. J. **Uma contribuição à logística da indústria do petróleo: modelo de regressão dinâmica para previsão dos preços dos óleos WTI e BRENT**. 2001. 208 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- BUST, V. K.; OLETU, J. U.; WORTHINGTON, P. F. The Challenges for Carbonate Petrophysics in Petroleum Resource Estimation. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 14, n. 01, p. 25–34, 2011.
- CALHEIROS, J. E.; ZANIN, T.; PACHECO, M. T. T. Hidróxido de cálcio: revisão bibliográfica das aplicações clínicas e ações curativas na prática endodôntica. **IX Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e V Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba**, p. 1662–1665, 1976.
- CARGNIN, M. et al. Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa. **Cerâmica**, v. 57, p. 461–466, 2011.
- CASTRO, L. T. DE et al. Medidas de propriedades petrofísicas e identificação mineralógica de afloramentos carbonáticos. **13th International Congress of the Brazilian Geophysical Society & EXPOGEF**, v. 11, n. 3, p. 1129–1133, 2000.
- CHIOSSI, N. J. **Geologia aplicada à engenharia**. 3. ed. São Paulo: Grêmio Politécnico - DLP, 1975. 427 f.
- COSENTINO, L. Integrated reservoir studies. **Bulletin of Canadian Petroleum Geology**, v. 51, n. 2, p. 209–211, 2003.
- COSTA, S. E. D. **Preparo de arenitos sintéticos e estudo de suas propriedades para uso na recuperação avançada de petróleo**. 2016. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- DAKE, L. P. **Fundamentals of reservoir engineering**. 20. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- DE OLIVEIRA, L. F. C. et al. Identificação por microscopia Raman de pigmentos da pintura a óleo “Retrato de Murilo Mendes” de Cândido Portinari. **Química Nova**, v. 21, n. 2, p. 172–

175, 1998.

DEHLER, N. M. et al. Structural Analysis of a Core on Fractured Carbonate Reservoir : Implications for Exploration and Reservoir Modeling. **Search and Discovery Article**, v. 40408, p. 10, 2008.

FEDRIZZI, R. M. **Síntese e caracterização das propriedades físicas de rochas carbonáticas artificiais**. 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé, 2015.

FERNANDES, E.; ARAÚJO, R. S. B. As mudanças no upstream da indústria do petróleo no Brasil e as tendências no posicionamento das operadoras do setor. **Offshore (Conroe, TX)**, p. 1–7, 2003.

FERREIRA, G. B. P. **Estudo da sinterização de eletrólito sólido de céria dopada com gadolinia**. 2012. 107 f. Tese (Doutorado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais a part) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

GALVAN-RUIZ, M.; BAÑOS, L.; RODRIGUEZ-GARCIA, M. E. Lime characterization as a food additive. **Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety**, v. 1, n. 4, p. 169–175, 2007.

GOMES, I. F. **Implementação em elementos finitos das equações de pressão e saturação para simulação de fluxo bifásico em reservatórios de petróleo deformáveis**. 2009. 216 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

GOMES, U. U. **Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações**. Natal, RN: Natal: Editora Universitária da UFRN, 1995.

HALDORSEN, H. H.; LAKE, L. W. A New Approach to Shale Management in Field-Scale Models. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 24, n. 04, p. 447–457, 1984.

H.G.M. Edwards, S.E. Jorge-Villar, J. Jehlicka et al., **Spectrochimica Acta** 61(10), 2273 (2005)

HUSSEINY, A. EL; VANORIO, T. Synthesis of micritic carbonate analogs: Effect on velocity-pressure sensitivity and dissolution. **SEG Technical Program Expanded Abstracts**, p. 2797–2801, 2013.

KORSNES, R. I. et al. Does the chemical interaction between seawater and chalk affect the mechanical properties of chalk? In: COTTHEIM, A. V. et al. (Eds.). **Eurock 2006, Multiphysics Coupling and Long Term Behaviour in Rock Mechanics- Cottheim**. London: Taylor & Francis, 2006. p. 427–434.

LOUIS, L.; ROBION, P.; DAVID, C. A single method for the inversion of anisotropic data sets with application to structural studies. **Journal of Structural Geology**, v. 26, n. 11, p. 2065–2072, 2004.

LUCIA, J. F. **Carbonate Reservoir Characterization: An Integrated Approach**. 2^a ed. Nova Iorque: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.

MANTOVANI, I. F. **Microtomografia e Nanotomografia de Raios X aplicada à caracterização multiescalar de sistemas porosos carbonáticos**. 2013. 168 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MASSAD, Façal. **Obras de terra: Curso Básico de Geotecnia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2003.

MELANI, L. H. **Caracterização petrofísica de reservatório carbonático**. 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo na área de Reservatórios e Gestão) - Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

MELO, L. M. P. **Análise numérico-experimental de rochas carbonáticas artificiais submetidas à injeção de um fluido reativo**. 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

MINEIRO, S. L. et al. Sintering behavior of tetragonal zirconia ceramic stabilized with yttria and rare earth oxide (YRE) mixtures. **Materials Science Forum**, v. 416–418, n. January 2003, p. 609–615, 2003.

MOHAGHEGH, S. et al. Reservoir Characterization: A Machine Learning Approach. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 16, p. 263–274, 1996.

MOLINDER, R. et al. In situ X-ray diffraction of CaO based CO₂ sorbents. **Energy & Environmental Science**, n. 10, 2012.

MOORE, C. H. **Carbonate Reservoirs, Porosity evolution and diagenesis in a sequence stratigraphic framework**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science Inc., 2001. 460 f.

MORAES, M. J. I. **Impactos do pré-sal na economia brasileira**. 2013. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013.

MORAIS, J. M.; TURCHI, L. Infraestrutura científica e tecnológica do setor de petróleo e gás natural no Brasil. In: NEGRI, F.; SQUEFF, F. DE H. S. (Eds.). **Sistemas setoriais de inovação e infraestrutura de pesquisa no Brasil**. 1. ed. Brasília: IPEA: FINEP: CNPq, 2016. p. 315–366.

NIRAULA, L. D. **Development of modified t-z curves for large diameter piles/drilled shafts in limestone for FB-pier**. 2004. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade da Flórida, 2004.

OLIVEIRA, A. D.. **Análise das alterações físico-químicas decorrentes de ensaios de dissolução em rochas carbonáticas artificiais**. 2016. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

OLSON, J. E.; LAUBACH, S. E.; LANDER, R. H. Combining diagenesis and mechanics to quantify fracture aperture distributions and fracture pattern permeability. In: LONERGAN, L.; JOLLY, R. J. H.; RAWLSLEY, K. (Eds.). **Fractured Reservoirs**. v. 270. Londres: Geological Society, 2007. p. 101–116.

PASSOS, R. H. D. **Síntese e caracterização de pós $Ba_{(x)}Sr_{(1-x)}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{(3-\delta)}$ através do método de coprecipitação via oxalato**. 2012. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

PAULINO, L. C. **Estudo de Sistemas Microemulsionados Utilizando Água do Mar na Recuperação Avançada de Petróleo**. 2016. 113 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Tensoativos) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

QUINTELLA, C. O. DE V. Petróleo. **FGV Energia Accenture**, v. 4, n. 3, p. 119, 2015.

RODRIGUEZ-NAVARRO, C. et al. Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. **American Mineralogist**, v. 94, n. 4, p. 578–593, 2009.

ROOS, B. C. **Economia do petróleo e desenvolvimento: estudo exploratório sobre as perspectivas do pré-sal brasileiro**. 2013. 167 f. Dissertação (Mestrado em Economia) - Programa de Pós Graduação em Economia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. .; XAVIER, J. A. **Engenharia de reservatórios de petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2011.

SANCEVERO, S. S. **Estudo de aplicação de métodos quantitativos em dados sísmicos no processo de caracterização integrada de reservatórios**. 2007. 76 f. Tese (Doutorado em Administração e Política dos Recursos Minerais) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SANTOS, F. K. G. DOS. **Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo**. 2009. 135 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SCHAFFER, E. L. Effect of Pyrolytic Temperatures on the Longitudinal Strength of Dry Douglas Fir. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 1, n. 4, p. 319-329, 1973.

SCHMID, T.; DARIZ, P. Shedding light onto the spectra of lime: Raman and luminescence bands of CaO, Ca(OH)₂ and CaCO₃. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 46, n. 1, p. 141–146, 2014.

SCHÖN, J. H. **Physical Properties of Rocks – A workbook**. Amsterdam: Elsevier, 2011. 494 f.

SHAH, S. **A história do petróleo**. São Paulo: L&PM, 2007. 240 f.

SHARMA, S. K.; SIMONS, B.; YODER, H. S. Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene, and gehlenite in crystalline and glassy states. **American Mineralogist**, v. 68, n. 11–12, p. 1113–1125, 1983.

SILVA, A. G. P.; JÚNIOR, C. A. Teoria de sinterização por fase sólida: uma análise crítica de sua aplicação. **SciELO Brasil**, v. 44, n. 289, p. 171–176, 1998.

SILVA, A. T. A. F. **Controlo da compactação com recurso a gamadensímetro – Caso de estudo: ETAR de Castelo Branco**. 2013. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geotécnica e Geoambiente) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2013.

SOARES, A. P. J. **Aplicação de microemulsão na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos**. 2012. 177 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

SOUTO, E. C. S. **Estudo de condições operacionais para obtenção de carbonato de cálcio precipitado**. 2008. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

SPADINI, A. R. Carbonate Reservoirs in Brazilian Sedimentary Basins. **19th World Petroleum Congress**. Madrid, Spain. p. 16, 2008.

SUBHASH, G.; NEMAT-NASSER, S. Uniaxial stress behaviour of Y-TZP. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 21, p. 5949–5952, 1993.

SUN, J. et al. A Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 117, p. 158–162, 2014.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2^a ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

TIAB, D.; DONALDSON, E. C. **Petrophysics: theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties**. 2. ed. Boston: Gulf Professional Pub, 2004.

ZACARIAS, C. M. **Classificação de maciços rochosos da mina do corrêgo do meio aplicada às operações de perfuração**. 2003. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

ZAMPIERI, M. F. **Injeção contínua e alternada de água e de polímeros para a recuperação de petróleo**. 2012. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia do Petróleo) - Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.